

JUL 8 1925

Akademie der Wissenschaften in Wien  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

---

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften

45. Band, 9. Heft

(Mit 8 Textfiguren)

(Ausgegeben am 27. Mai 1925)

Wien 1924

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig  
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

# Inhalt

	Seite
<b>Weissenberger G. und Schuster F.,</b> Über die Molekülverbindungen der Phenole. V. Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven . . . . .	437
<b>Weissenberger G., Schuster F. und Mayer N.,</b> Über die Molekülverbindungen der Phenole. VI. Das Verhalten der Naphtole, der <i>ar</i> -Tetrahydronaphtole und verwandter Verbindungen . . . . .	449
<b>Stosius K. und Philippi E.,</b> Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Zitronensäure, Mesonsäure und Itaconsäure . . . . .	457
<b>Brukl A.,</b> Die Darstellung von Metaltelluriden aus Tellurwasserstoff und Metallsalzlösungen. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	471
<b>Kailan A. und Raupenstrauch H.,</b> Über die Veresterung der Fettsäuren in Glycerin . . . . .	485
<b>Rollett A. und Schmidt A.,</b> Über daß $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elmharz. (III. Mitteilung) . . . . .	519
<b>Müller R., Pinter E. und Pretz K.,</b> Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. VI. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus wasserfreien Lösungen in Amylalkohol, Acetonitril, Anilin und Chinolin. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	525
<b>Zellner J.,</b> Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. V. Mitteilung . . . . .	535
<b>Pollak F.,</b> Heterogene Kinetik gelöster Gase. I. Die Abgabe von Kohlen- dioxid aus wässriger Lösung an einen indifferenten Gasblasenstrom. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	539
<b>Stosius K. und Philippi E.,</b> Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester . . . . .	569

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M. und Guttmann L. W.,** Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte  
des Hydrochinons. VI. Mitteilung. Über Bromphenole. (Mit 7 Textfiguren.)
- Kohn M. und Löff G.,** Zur Kenntnis der Brom- und der Bromnitroresorzine.  
VIII. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 2 Textfiguren.)
- Kohn M. und Löff G.,** Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein  
neues Trinitroguajakol, das 2-Oxy-1-methoxy-3, 4, 5-trinitrobenzol.
- Kohn M. und Lakner R.,** Über die bei der Einwirkung des Magnesiumphenyl-  
bromids auf das  $\beta$ -Bromäthylphtalimid und das  $\gamma$ -Brompropylphtalimid  
entstehenden Verbindungen. (Mit 2 Textfiguren.)
- Guth B.,** Zur Chemie der höheren Pilze. (XVIII. Mitteilung.) Studien zur Mus-  
karinfrage.
- Kohn M. und Straßmann S.,** Ein Beitrag zur Kenntnis der Brom- und Brom-  
nitrophenole. IX. Mitteilung über Bromphenole.
- Kohn M. und Mahrberger R.,** Über Chlornitroäther und Bromnitroäther des  
Hydrochinons sowie des Toluhydrochinons und die Beweglichkeit der  
Halogenatome in denselben. X. Mitteilung. Über Bromphenole.



## Über die Molekülverbindungen der Phenole

### V. Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1924)

Die Dampfdruckkurven binärer Systeme mit Phenolen und verwandten Verbindungen<sup>1</sup> zeigen mitunter einen komplizierten Verlauf. Eine große Anzahl von ihnen weist zwei Wendepunkte auf. Sie eignen sich daher gut, um an ihnen die Brauchbarkeit von Funktionen zu prüfen, welche den Verlauf der Dampfdruckkurven wiedergeben sollen.

Bei Ableitung einer solchen Funktion knüpfen wir an einen Gedanken Konovalow's<sup>2</sup> an. Demgemäß seien die Dampfdrucke, welche sich aus der Raoult-van'tHoff'schen Formel

$$p' = P \frac{c}{c+1} \quad (1)$$

ergeben, als Normaldampfdrucke angesehen und alle Abweichungen, welche die gemessene Kurve gegenüber der Normalkurve zeigt, auf eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Stoffe untereinander zurückgeführt.

Um nun zu einer einfachen Funktion zu gelangen, seien zunächst nur solche Fälle ins Auge gefaßt, bei denen die Beeinflussung bloß in einer gegenseitigen Anziehung oder Abstoßung der Moleküle gelegen ist und andere Erscheinungen nicht auftreten. Da dann für den Gesamteffekt ein bestimmtes Molverhältnis am günstigsten ist, wird die Abweichung der experimentell gefundenen Kurve von der hypothetischen in der Nähe dieses Molverhältnisses einen Extremwert zeigen.

Es ist kaum zu erwarten, daß es Systeme gibt, welche dieser Forderung restlos genügen. In den meisten Fällen werden mehr als zwei Molekülarten aufeinander einwirken (z. B. wenn eine der beiden Flüssigkeiten teilweise assoziiert ist) oder die Einwirkung der beiden Molekülarten aufeinander ist mehrdeutig (z. B. bei den Systemen mit Chloroform) u.s.w. Immerhin gibt es jedoch eine Anzahl von binären Gemischen, die dieser Forderung sehr weitgehend genügen und zu ihnen gehören die Systeme mit Phenolen und verwandten Verbindungen. Die Differenzkurven dieser Systeme zeigen

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924); 282 (1924).

<sup>2</sup> Journ. de Chim. phys. 5, 1 (1907); 5, 279 (1907).

tatsächlich scharf ausgeprägte Extremwerte in der Nähe bestimmter, einfacher Molverhältnisse, so daß man versuchen kann, die bei den Messungen erhaltenen Werte zur Grundlage der Rechnung zu benützen.

Wir wollen allgemein annehmen, daß sich der größte Effekt (Anziehung oder Abstoßung) beim Molverhältnis  $m:n$  zeigt. Bedeuten nun  $x$  und  $1-x$  die Molbrüche der beiden Komponenten, so soll die Abweichung  $\Delta$  des Partialdruckes  $p_1$  der einen Substanz ( $m$ ) von dem hypothetischen Normalpartialdruck  $P_1 x$  versuchsweise proportional gesetzt werden der entsprechenden Potenz der wirksamen Massen:

$$\Delta = k P_1 x^m (1-x)^n. \quad (2)$$

Für die eine Komponente des binären Systems ergibt sich also:

$$p_1 = P_1 x \pm k P_1 x^m (1-x)^n, \quad (3)$$

für die andere folgt ein ähnlicher Ausdruck.<sup>1</sup>

Unter Umständen sind diese Funktionen erweiterungsfähig. Hat man nämlich mit ihrer Hilfe den Einfluß zweier Molekülarten aufeinander berücksichtigt, so werden, wenn die Voraussetzungen zutreffen, die berechnete und die gefundene Kurve im allgemeinen übereinstimmen oder geringe, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegende Abweichungen nach beiden Seiten hin regellos aufweisen. Es kommt aber auch vor, daß die Abweichung der berechneten von der gefundenen Kurve einen vollkommen regelmäßigen Verlauf nimmt und die so erhaltene zweite Differenzkurve neuerdings einen scharf gekennzeichneten Extremwert besitzt. Man darf dann wohl in besonderen Fällen schließen, daß diese Abweichung von dem Einfluß einer neuen Molekülart (z. B. bei assoziierten Flüssigkeiten) oder von einer neuen Erscheinung herrührt und kann diesem Umstand dadurch Rechnung tragen, daß man aus der neuen Differenzkurve (Differenz zweiter Ordnung) abermals das kritische Molverhältnis bestimmt und nach den angegebenen Gesichtspunkten auswertet.

Wenn eine Dampfdruckisotherme, nach (3) berechnet, mit der gefundenen Kurve eine Differenz zweiter Ordnung ergibt, auf welche die oben angegebenen Kennzeichen zutreffen, so gilt offenbar:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2.$$

$\Delta_1$  hat entsprechend (2) die Form:

$$\Delta_1 = k_1 P x^{m_1} (1-x)^{n_1},$$

$\Delta_2$  soll nun proportional der Differenz erster Ordnung und den entsprechenden Potenzen der wirksamen Massen gesetzt werden:

<sup>1</sup> Vgl. auch Wroczyński, Journ. de Chim. phys. 6, 500 (1908)



$$\Delta_2 = x\Delta_1 x^{m'}(1-x)^{n'} = xk_1 P x^{m_1+m'}(1-x)^{n_1+n'} = k_2 P x^{m_2}(1-x)^{n_2}.$$

Für den Partialdruck der einen Komponente folgt daher:

$$p_1 = p' \pm \Delta = P_1 x \pm k_1 P_1 x^{m_1}(1-x)^{n_1} \pm k_2 P_1 x^{m_2}(1-x)^{n_2} \quad (4)$$

und ähnlich der Ausdruck für  $p_2$ .

Die Berechnung der Koeffizienten gestaltet sich folgendermaßen: durch Einsetzen der gefundenen Dampfdruckwerte in (4) erhält man eine Anzahl von Gleichungen, von denen jede zwei Unbekannte,  $k_1$  und  $k_2$ , enthält. Aus je zwei dieser Gleichungen rechnet man nun zunächst  $k_2$ . Wenn die Voraussetzungen zutreffen, sind die so ermittelten Werte von  $k_2$  recht befriedigend konstant. Man nimmt aus den gewonnenen Zahlen das Mittel und bestimmt nun aus jeder Gleichung  $k_1$ . Das Mittel aus den Werten hierfür gibt die Konstante für die Formel, nach welcher die betreffende Dampfdruckkurve zu rechnen ist.

Der eben besprochene Fall der erweiterten Gleichung (4) läßt sich an einigen Beispielen binärer Systeme mit Phenolen oder verwandten Verbindungen realisieren. Differenzen höherer Ordnung (z. B. bei den Systemen mit Chloroform) sind nicht mehr klar durchsichtig und wahrscheinlich von noch ungeklärten Umständen beeinflußt. Eine Auswertung von Differenzen dritter Ordnung ist bisher noch nicht gelungen.

Die vorstehende Formel (3) kann nur ein beschränktes Anwendungsgebiet auf Fälle haben, die oben gekennzeichnet worden sind, doch entspricht sie bei den Systemen mit Phenolen und deren Derivaten recht gut. Die Zahlenwerte der Konstanten, die sich aus ihrer Anwendung ergeben, stehen in engem Zusammenhang mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften der binären Systeme.

Führen wir, im Anschluß an die Art, in welcher wir die Resultate unserer Messungen festgehalten haben, statt der Molbrüche die molaren Konzentrationen ein, so erhalten wir für  $\Delta$  nach (2):

$$\Delta = kP \left( \frac{c}{c+1} \right)^m \left( \frac{1}{c+1} \right)^n = kP \frac{c^m}{(c+1)^{m+n}},$$

beziehungsweise nach (4):

$$\Delta = k_1 P \frac{c^{m_1}}{(c+1)^{m_1+n_1}} + k_2 P \frac{c^{m_2}}{(c+1)^{m_2+n_2}}.$$

Im nachstehenden soll nun die Funktion (3), beziehungsweise (4) auf die von uns gemessenen Fälle angewendet werden.  $k$  wird aus (2) für jede Messung berechnet und aus den gesamten Werten

wird das Mittel gezogen. Mit diesem Mittelwert erscheint  $p_k$  ermittelt. Im Falle der Gleichung (4) wird  $k_2$  aus je zwei Meßwerten bestimmt und mit Hilfe des Mittels  $k_1$  abgeleitet.

Das System Zyklhexanol—Benzol:<sup>1</sup>  $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1; Meßtemperatur  $t = 20^\circ$ ;  $P_{20}$  für Benzol = 74.66 mm Hg;<sup>2</sup>  $P_{20}$  für Zyklhexanol ist zu vernachlässigen;  $k = 1.03$ ; für die Berechnung

dieses Systems gilt daher die Formel:  $p_k = 74.66 \frac{c}{c+1} + 77.0 \frac{c}{(c+1)^2}$ .

Die nachstehende Tabelle enthält die errechneten Werte.

Tabelle 1.

$c$	$p$	$p_k$	$p - p_k$
0.13	18	16	+ 2
0.25	28	27	+ 1
0.50	41	42	- 1
0.75	49	51	- 2
1.00	56	57	- 1
1.50	63	63	$\pm 0$
2.00	67	67	$\pm 0$
3.00	71	70	+ 1
4.00	72	72	$\pm 0$

In der Tabelle bedeuten:

$c$  = molare Konzentration.

$p$  = gemessener Dampfdruck in mm/Hg.

$p_k$  = berechneter „ „ „

$p - p_k$  = Abweichung.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Abweichungen überschreiten nirgends die Beobachtungsfehlergrenzen, wiewohl alle Werte, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die dritte Ziffer nicht mehr sicher ist, auf zwei Stellen abgerundet erscheinen. Durch die Abrundung werden die Differenzen  $p - p_k$  vergrößert.

Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem errechneten Wert ist in allen nachangeführten Fällen sehr zufriedenstellend. Die Reihenfolge der Konstanten für die verschiedenen Systeme entspricht selbstverständlich genau der Lage der gemessenen Differenzkurven. Der absolute Wert steht vielleicht im Zusammenhang mit der Kraft, welche für die gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekülararten maßgebend ist.

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).



Tabelle 2.

*o*-Kresol—Benzol.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 68.01 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 0.807$ ;

$$p_k = 68.01 \frac{c}{c+1} + 54.88 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.10	12	11	+1
0.24	22	22	$\pm 0$
0.40	30	31	-1
0.59	37	38	-1
0.85	44	45	-1
1.00	47	48	-1
1.17	49	50	-1
2.00	57	58	-1
3.05	61	61	$\pm 0$
5.33	65	65	$\pm 0$

Tabelle 3.

*m*-Kresol—Benzol.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 68.01 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 1.44$ ;

$$p_k = 68.01 \frac{c}{c+1} + 97.72 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.10	14	14	$\pm 0$
0.24	27	29	-2
0.37	38	38	$\pm 0$
0.72	50	52	-2
0.86	55	56	-1
1.00	58	59	-1
1.50	65	65	$\pm 0$
2.50	70	68	+2
3.58	73	70	+3

Tabelle 4.

*p*-Kresol—Benzol.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 68.01 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 1.20$ 

$$p_k = 68.01 \frac{c}{c+1} + 81.56 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.10	15	13	+2
0.24	27	26	+1
0.40	35	36	-1
0.59	43	44	-1
0.86	50	51	-1
1.00	53	55	-2
1.69	60	62	-2
2.38	65	65	$\pm 0$
4.00	68	68	$\pm 0$

Tabelle 5.

*o*-Methylzyklohexanol—Benzol.<sup>3</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 20^\circ$ ; $P_{20} = 74.66 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 1.10$ ;

$$p_k = 74.66 \frac{c}{c+1} + 82.21 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.25	30	28	+2
0.50	44	43	+1
0.75	52	52	$\pm 0$
1.00	58	58	$\pm 0$
1.50	64	65	-1
2.00	68	68	$\pm 0$
2.50	70	70	$\pm 0$
3.00	71	71	$\pm 0$
4.00	72	73	-1

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 282 (1924).<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).<sup>3</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

Tabelle 6.

*m*-Methylzyklohexanol—Benzol.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 20^\circ$ ; $P_{20} = 74.66 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 1.26$ ;

$$p_k = 74.66 \frac{c}{c+1} + 94.32 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.25	31	30	+1
0.50	46	46	$\pm 0$
0.75	55	55	$\pm 0$
1.00	60	61	-1
1.50	67	67	$\pm 0$
2.00	71	71	$\pm 0$
3.00	74	74	$\pm 0$
4.00	75	75	$\pm 0$

Tabelle 7.

*p*-Methylzyklohexanol—Benzol.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 20^\circ$ ; $P_{20} = 74.66 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k = 1.38$ ;

$$p_k = 74.66 \frac{c}{c+1} + 103.2 \frac{c}{(c+1)^2}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.25	32	31	+1
0.50	48	48	$\pm 0$
0.75	57	57	$\pm 0$
1.00	63	63	$\pm 0$
1.50	69	70	-1
2.00	72	73	-1
3.00	75	75	$\pm 0$
4.00	77	76	+1

Tabelle 8.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester.<sup>1</sup> $\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 20^\circ$ ; $P_{20} = 72.8 \text{ mm Hg}$ ; <sup>4</sup>  $k = 1.43$ ;

$$p_k = 72.8 \frac{c}{c+1} + 103.9 \frac{c}{(c+1)^3}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.25	27	28	-1
0.50	38	40	-2
0.75	45	46	-1
1.00	49	50	-1
1.50	54	54	$\pm 0$
2.00	57	56	+1
3.00	60	60	$\pm 0$
4.00	62	62	$\pm 0$

Tabelle 9.

*o*-Kresol—Äthylalkohol.<sup>3</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 39.05 \text{ mm Hg}$ ; <sup>5</sup>  $k = 0.801$ ;

$$p_k = 39.05 \frac{c}{c+1} - 31.27 \frac{c}{(c+1)^3}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p-p_k$
0.12	2.8	2.2	+0.6
0.36	5.3	5.9	-0.6
0.50	7.3	8.2	-0.9
0.61	10.6	10	$\pm 0$
1.01	15.4	16.4	-1.0
1.30	19.3	19.7	$\pm 0$
1.68	23.5	22.6	+1.1

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).<sup>3</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).<sup>4</sup> J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).<sup>5</sup> Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).



Tabelle 10.

*m*-Kresol—Äthylalkohol.<sup>1</sup>

$\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;  $P_{18} = 39.05 \text{ mm Hg}$ ;  $k = 0.496$ ;

$$p_k = 39.05 \frac{c}{c+1} - 19.36 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p<sub>k</sub></i>	<i>p</i> — <i>p<sub>k</sub></i>
0.25	6.0	5.4	+0.6
0.50	9.2	9.9	—0.7
0.62	11	12	—1
0.93	16	16	±0
1.33	20	20	±0
1.75	24	23	+1

Tabelle 11.

*p*-Kresol—Äthylalkohol.<sup>1</sup>

$\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;

$P_{18} = 39.05 \text{ mm Hg}$ ;  $k = 0.673$ ;

$$p_k = 39.05 \frac{c}{c+1} - 26.28 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p<sub>k</sub></i>	<i>p</i> — <i>p<sub>k</sub></i>
0.17	4.0	2.8	+1.2
0.28	5.5	5.2	+0.3
0.50	8.0	8.9	—0.9
0.74	12	17	+1
1.00	15	16	—1
1.32	19	19	±0
1.75	24	23	+1

In allen bisherigen Fällen wurde mit einer Konstante das Auslangen gefunden. Dies würde nach den Voraussetzungen besagen, daß im wesentlichen nur zwei Moleküllarten einander gegenseitig beeinflussen, wobei über die Moleküllarten selbst gar keine

Tabelle 12.

*o*-Kresol—Aceton.<sup>1</sup>

$\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;

$P_{18} = 163.65 \text{ mm Hg}$ ;  $k_1 = 1.14$ ;  $k_2 = 1.25$ ;

$$p_k = 163.65 \frac{c}{c+1} - 186.5 \frac{c}{(c+1)^3} - 205.1 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

<i>c</i>	<i>p<sup>3</sup></i>	<i>p<sub>k</sub></i>	<i>p</i> — <i>p<sub>k</sub></i>
0.05	1.5	1.9	—0.4
0.12	1.8	2.1	—0.3
0.28	5.1	6.3	—0.8
0.40	11	13	—2
0.50	17	18	—1
0.68	31	33	—2
1.00	51	52	—1
1.43	72	73	—1
1.79	86	86	±0
2.00	92	92	±0
2.81	110	109	+1
3.00	114	113	+1

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).

<sup>2</sup> Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

<sup>3</sup> In der Tabelle des Originals ist ein kleiner Rechenfehler unterlaufen, der hier richtiggestellt erscheint.

Tabelle 13.

*m*-Kresol—Aceton.<sup>1</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 163.65 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k_1 = 1.01$ ;  $k_2 = 1.19$ ;

$$p_k = 163.65 \frac{c}{c+1} - 164.2 \frac{c}{(c+1)^3} - 194.9 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

$c$	$p^3$	$pk$	$p-pk$
0.13	2.9	2.2	+0.7
0.29	10.8	9.4	+0.6
0.50	21.0	22	+1
0.59	29.7	30	+1
0.63	32.0	33	+1
1.02	55	55	$\pm 0$
1.20	64	65	-1
1.43	75	75	$\pm 0$
1.75	87	87	$\pm 0$
2.00	95	94	+1
2.75	111	110	+1

Tabelle 14.

*p*-Kresol—Aceton.<sup>1</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ; $P_{18} = 163.65 \text{ mm Hg}$ ; <sup>2</sup>  $k_1 = 1.00$ ;  $k_2 = 1.87$ ;

$$p_k = 163.65 \frac{c}{c+1} - 163.5 \frac{c}{(c+1)^3} - 306.8 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

$c$	$p^3$	$pk$	$p-pk$
0.05	1.8	2.7	-0.9
0.12	1.9	2.2	-0.3
0.28	5.9	6.5	-0.6
0.40	12	13	-1
0.50	17	18	-1
0.71	33	34	-1
1.02	52	52	$\pm 0$
1.43	72	73	-1
1.79	86	85	+1
2.00	92	92	$\pm 0$
2.50	104	104	$\pm 0$
3.00	122	120	+2

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).<sup>2</sup> Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).<sup>3</sup> L. c. p. 7.



Annahme gemacht wird. Es können sowohl Einzelmoleküle als auch assoziierte Aggregate sein. In den binären Systemen mit Aceton genügt die erste Konstante nicht mehr. Berechnet man sie nach (3), so zeigt sie ein Maximum beim Molverhältnis 1:1. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erhält man jedoch mit Gleichung (4) voranstehende Ergebnisse.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach (4) berechneten Werten muß, besonders wegen der komplizierten Form der Kurve, als recht befriedigend bezeichnet werden. Die Reaktion, die sich in der Differenzkurve zweiter Ordnung ausdrückt, könnte im Sinne P. Pfeiffers<sup>1</sup> dahin gedeutet werden, daß bei Bildung der Molekülverbindung zwischen den drei isomeren Kresolen und Aceton zwei verschiedene Additionsstellen besetzt werden. Für die eine Additionsstelle gilt das stöchiometrische Verhältnis 2 Kresol : 1 Aceton, für die andere das Molverhältnis 1:1.

Für die Berechnung der binären Systeme Kresol—Äthyläther kommt ebenfalls Gleichung (4) in Anwendung, da die nach (3) ermittelte Konstante beim Molverhältnis 1:1 ein Maximum durchläuft. Man erhält dann:

Tabelle 15.

o-Kresol—Äthyläther.<sup>2</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;

$$P_{18} = 399.5 \text{ mm Hg};^3 k_1 = 1.15; k_2 = 0.78;$$

$$p_k = 399.5 \frac{c}{c+1} - 459.5 \frac{c}{(c+1)^3} - 313.0 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

$c$	$p^4$	$p_k$	$p - p_k$
0.05	1.2	0.7	+0.5
0.12	4.4	4.1	+0.3
0.20	8.5	9.4	-0.9
0.34	27	28	-1
0.50	53	54	-1
0.57	66	66	$\pm 0$
0.74	93	94	-1
0.86	112	113	-1
0.95	124	125	-1
1.00	130	132	-2
1.50	186	185	+1
2.00	231	229	+2

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137, 275 (1924).<sup>2</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).<sup>3</sup> Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).<sup>4</sup> L. c. p. 7.

Tabelle 16.

*m*-Kresol—Äthyläther.<sup>1</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;

$$P_{18} = 399.5 \text{ mm Hg};^2 k_1 = 1.04; k_2 = 0.63;$$

$$p_k = 399.5 \frac{c}{c+1} - 416.1 \frac{c}{(c+1)^3} - 251.8 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

$c$	$p^3$	$p_k$	$p-p_k$
0.05	3.3	2.7	+0.6
0.12	8.7	8.3	+0.4
0.20	15	15	$\pm 0$
0.26	22	23	-1
0.34	34	36	-2
0.50	61	63	-2
0.57	73	75	-2
0.74	101	103	-2
0.86	119	121	-2
0.95	132	133	-1
1.00	137	139	-2
1.50	191	191	$\pm 0$
2.00	235	233	+2
2.50	263	263	$\pm 0$

Tabelle 17.

*p*-Kresol—Äthyläther.<sup>1</sup> $\Delta$  negativ;  $\Delta_{\max}$  bei 1:2;  $t = 18^\circ$ ;

$$P_{18} = 399.5 \text{ mm Hg};^2 k_1 = 1.22; k_2 = 0.67;$$

$$p_k = 399.5 \frac{c}{c+1} - 446.7 \frac{c}{(c+1)^3} - 266.2 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

$c$	$p^3$	$p_k$	$p-p_k$
0.05	2.1	0.4	+1.7
0.12	6.2	5.6	+0.6
0.20	11	12	-1
0.25	19	20	-1
0.34	30	31	-1
0.50	57	58	-1
0.57	69	70	-1
0.74	97	98	-1
0.86	115	116	-1
0.95	128	129	-1
1.00	134	135	-1
2.00	232	230	+2

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).<sup>2</sup> Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).<sup>3</sup> L. c. p. 7.



Die beiden folgenden Systeme mit Zyklohexanol sind dadurch ausgezeichnet, daß bei Anwendung von (3) die Werte der Konstanten mit steigendem  $c$  regelmäßig fallen, beziehungsweise regelmäßig steigen. Man könnte also schließen, daß in diesen Systemen die Ursache der Abweichung in der Assoziation des Zyklohexanols, beziehungsweise des Methylalkohols liegt.

Tabelle 18.

Zyklohexanol—Aceton.<sup>1</sup>

$\Delta$  positiv:  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 20^\circ$ ;

$$P_{20} = 179.63 \text{ mm Hg};^2 k_1 = 0.81; k_2 = 0.36;$$

$$p_k = 179.63 \frac{c}{c+1} + 145.4 \frac{c}{(c+1)^2} + 66 \frac{c}{(c+1)^3}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p - p_k$
0.25	69	68	+1
0.50	101	102	-1
0.75	122	122	$\pm 0$
1.00	136	134	+2
1.50	151	149	+2
3.00	165	165	$\pm 0$
5.18	168	172	-4

Tabelle 19.

Zyklohexanol—Methylalkohol.<sup>1</sup>

$\Delta$  positiv;  $\Delta_{\max}$  bei 1:1;  $t = 20^\circ$ ;

$$P_{20} = 96.0 \text{ mm Hg};^3 k_1 = 0.38; k_2 = 0.16;$$

$$p_k = 96 \frac{c}{c+1} + 36.27 \frac{c}{(c+1)^2} + 15 \frac{c^2}{(c+1)^3}$$

$c$	$p$	$p_k$	$p - p_k$
0.50	41	41	$\pm 0$
0.75	51	52	-1
1.00	59	59	$\pm 0$
1.50	68	69	-1
2.00	74	74	$\pm 0$
3.00	81	81	$\pm 0$
4.00	85	85	$\pm 0$

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

<sup>2</sup> Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

<sup>3</sup> Phil. Trans. 178A, 313 (1887).

Wie bereits früher erwähnt, läßt sich von allen gemessenen Systemen nur das System Zykhlohexanol—Chloroform nicht nach den angegebenen Formeln rechnen. Dieses Ergebnis stimmt vollkommen mit dem überein, was man aus den Versuchsergebnissen schließen muß. Das System Zykhlohexanol—Chloroform zeigt zwei ausgezeichnete Punkte, und zwar in der Nähe der Molverhältnisse 1:1 und 1:3. Es scheint sich also bei diesem System um derzeit noch nicht zu übersehende Überlagerungen verschiedener Einflüsse zu handeln, während für die Anwendung vorstehender Formeln einfache Verhältnisse vorausgesetzt wurden.

$$P_{20} = 179.63 \text{ mm Hg}; k_1 = 0.81; k_2 = 0.36; \Delta_{\text{max}} \text{ bei } 1:1; \Delta = 20^\circ; \Delta \text{ positiv}$$

$$P_1 = 179.63 \frac{c}{c+1} + 145.4 \frac{c}{(c+1)^2} + 66 \frac{c}{(c+1)^3}$$

c	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
0.25	101.61	101.61	101.61
0.50	101.61	101.61	101.61
0.75	101.61	101.61	101.61
1.00	101.61	101.61	101.61
1.25	101.61	101.61	101.61
1.50	101.61	101.61	101.61
1.75	101.61	101.61	101.61
2.00	101.61	101.61	101.61
2.25	101.61	101.61	101.61
2.50	101.61	101.61	101.61
2.75	101.61	101.61	101.61
3.00	101.61	101.61	101.61
3.25	101.61	101.61	101.61
3.50	101.61	101.61	101.61
3.75	101.61	101.61	101.61
4.00	101.61	101.61	101.61

$$P_{20} = 399.5 \text{ mm Hg}; k_1 = 1.22; k_2 = 0.67; \Delta_{\text{max}} \text{ bei } 1:1; \Delta = 20^\circ; \Delta \text{ negativ}$$

$$P_1 = 399.5 \frac{c}{c+1} + 36.27 \frac{c}{(c+1)^2} + 15 \frac{c}{(c+1)^3}$$

c	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
0.25	101.61	101.61	101.61
0.50	101.61	101.61	101.61
0.75	101.61	101.61	101.61
1.00	101.61	101.61	101.61
1.25	101.61	101.61	101.61
1.50	101.61	101.61	101.61
1.75	101.61	101.61	101.61
2.00	101.61	101.61	101.61
2.25	101.61	101.61	101.61
2.50	101.61	101.61	101.61
2.75	101.61	101.61	101.61
3.00	101.61	101.61	101.61
3.25	101.61	101.61	101.61
3.50	101.61	101.61	101.61
3.75	101.61	101.61	101.61
4.00	101.61	101.61	101.61

1 Sitzungsber. W. Akad. (1924) 133, 281 (1924).  
 2 Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet.  
 3 Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris (1887) 313 (1887).  
 4 Phil. Trans. 178 A, 313 (1887).



# Über die Molekülverbindungen der Phenole

## VI. Das Verhalten der Naphtole, der *ar*-Tetrahydronaphtole und verwandter Verbindungen

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und N. Mayer

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1924

Die Tatsache, daß Phenole einer großen Anzahl organischer Körper gegenüber Nebenvalenzen geltend machen, während dies die hydrierten Produkte nicht mehr tun, ließ vermuten, daß auch den Naphtolen ähnliche Eigenschaften zukommen. Durch einseitige Hydrierung entstehen aus den Naphtolen die *ar*-Tetrahydroverbindungen, welche den phenolischen Charakter in noch ausgeprägterem Maß besitzen als ihre Muttersubstanz. Auch sie wurden in den Kreis der Untersuchung einbezogen.

Die Bestimmungen wurden in der anlässlich früherer Untersuchungen<sup>1</sup> beschriebenen Weise durchgeführt, doch mußte bei den Dampfdruckmessungen eine Abänderung in der Apparatur Platz greifen. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen war im vorliegenden Fall mitunter eine Komponente fest und ihre Löslichkeit in der anderen beschränkt. Um die Dampfdruckkurve möglichst vollständig zu erhalten, mußte man mit den Mischungen bis nahe an die Grenze der Löslichkeit herangehen und aus solchen Gemischen schied sich beim Durchleiten von Luft infolge Verdampfung des flüchtigen Bestandteiles die feste Substanz aus. Dadurch verstopfte sich das Lufteintrittsrohr. Die Ausscheidung tritt mitunter auch in verdünnten Lösungen auf, da an der Eintrittsstelle der Luft die kräftigste Verdampfung herrscht und die Diffusion zu gering ist, um die Konzentrationsunterschiede rasch genug auszugleichen. Wir erhielten mit der alten Anordnung beständig Fehlresultate. Im zweiten Sättigungsgefäß zeigten sich die Schwierigkeiten nicht mehr. Infolgedessen ersetzten wir das erste Sättigungsgefäß nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen durch ein Glasfläschchen mit eingeriebenem Stopfen, das oben seitwärts ein Rohr eingesetzt hatte. An der gegenüberliegenden Seite war ein in das Fläschchen eintauchendes Rohr eingeschmolzen, das in ein Viertel der Höhe vom Boden entfernt endete. Dieses Rohr wurde jedoch nicht als Lufteintrittsrohr, sondern vielmehr als Austrittsrohr verwendet, wie gleich beschrieben werden soll. Die beiden Ansätze des Fläschchens trugen aufgeschliffene Kappen, so daß sie bei der Wägung oder vor Beginn des Versuches dicht geschlossen werden konnten.

Das Fläschchen wurde nun soweit gefüllt, daß die Flüssigkeit bis etwa 2 mm an das innere Röhrchen heranreichte. Das Rohrende stand also außerhalb der Flüssigkeit und tauchte nicht ein. Unmittelbar über der Flüssigkeit steht die Dampfphase wohl am besten im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase. Wenn wir daher durch das obere Rohr die Luft eintreten, über die Flüssigkeitsoberfläche streichen und durch das unmittelbar über der Flüssigkeit befindliche Rohr wieder austreten ließen, konnten wir sicher sein, weitgehende Sättigung erreicht zu haben. Das vollständige Gleichgewicht wurde im zweiten Sättigungsgefäß hergestellt. Mit dieser Anordnung waren die Schwierigkeiten, welche durch die festen Ausscheidungen hervorgerufen wurden, verschwunden, es war jedoch notwendig, den Luftstrom ganz langsam durch die Gefäße zu führen.

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).

Das Material für unsere Versuche stammte aus folgenden Quellen:

1. *ar*-Tetrahydronaphtol, Zyklohexanon und Tetrahydronaphtalin waren beigestellt von der Riedel A. G. in Rodleben bei Roßlau, Anhalt.
2. *p*-Propenylanisol (Anethol) war von der Österreichischen Heilmittelstelle bezogen.
3. Alle übrigen Produkte waren von Kahlbaum geliefert.

Alle Substanzen waren zum größten Teil sehr rein. Ihre Verwendung erfolgte jedoch erst nach Umkrystallisieren, beziehungsweise nach Destillation und Entwässerung usw., sobald die Prüfung ergab, daß das Präparat keine Verunreinigungen mehr enthielt, welche die Messungen beeinträchtigen konnten.

Die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung gibt die Resultate unserer Dampfdruckmessungen an den Naphtolen und deren Hydrierungsprodukt wieder. Wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, beträgt die Versuchstemperatur bei allen Bestimmungen 18° C. Nur einige wenige Versuche sind bei 20° ausgeführt.

Tabelle 1.  $\alpha$ -Naphtol—Methylalkohol ( $t = 20^\circ$ )

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$	$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
2.01	64	53	— 11	1.00	82	58	— 24
2.40	68	63	— 5	1.25	90	69	— 21
2.50	69	66	— 3	1.50	99	87	— 12
3.00	72	71	— 1	1.75	105	97	— 8
3.81	76	76	—	2.00	109	105	— 4
4.55	79	79	—				

Tabelle 3. *ar*-Tetrahydro— $\beta$ -Naphtol—Äthylalkohol

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$	$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
1.50	24	22	— 2	1.00	82	58	— 24
2.00	26	24	— 2	1.50	99	78	— 21
2.50	28	27	— 1	1.75	105	86	— 19
3.00	29	28	— 1	2.00	109	95	— 14
				3.00	123	122	— 1

Wie auf Grund der chemischen Konstitution der geprüften Stoffe zu erwarten war, ergaben sich tatsächlich nur negative Dampfdruckkurven. Es war nun interessant, die erhaltenen Resultate mit denen zu vergleichen, die wir früher bei anderen Systemen verwandter Art gewonnen hatten. Für den zahlenmäßigen Vergleich



stehen bei den Naphtolen und ihren Hydrierungsprodukten nur beschränkte Konzentrationsgebiete zur Verfügung, da diese Verbindungen eine relativ kleine Löslichkeit besitzen. In dem der Messung zugänglichen Intervall ergibt sich nun z. B. in Bezug auf die Dampfdruckkurven mit Aceton folgende Zusammenstellung für  $\Delta$ :

	$c = 1.00$	1.50	1.75	2.00
Phenol .....	28	18	14	10
$\beta$ -Naphtol.....	24	12	8	4
<i>ar</i> -Tetrahydro— $\beta$ -Naphtol ....	24	21	19	14

Wie man sieht, gibt  $\beta$ -Naphtol eine wesentlich geringere Dampfdruckerniedrigung als Phenol, sein unsymmetrisches Hydrierungsprodukt jedoch, das *ar*-Tetrahydro— $\beta$ -Naphtol, gleicht in der Wirkung völlig dem Phenol. Das stimmt ganz mit dem sonstigen chemischen Verhalten der beiden Naphtole überein. Durch die Hydrierung des einen Kernes, welcher keine Hydroxylgruppe trägt, werden bekanntlich dem andern alle Eigenschaften eines Phenols erteilt. Da nun die Dampfdruckerniedrigung im chemischen Verhalten der Komponenten des Systems begründet ist, gibt das  $\beta$ -Naphtol nicht die Dampfdruckerniedrigung des Phenols, wohl aber das *ar*-Tetrahydro— $\beta$ -Naphtol, welches dem Phenol chemisch näher verwandt ist als das  $\beta$ -Naphtol.

Die Fortsetzung unserer Untersuchungen zeigt immer deutlicher, daß der Verlauf der Dampfdruckkurven von bestimmten Konstitutionseigenschaften abhängt. Wir haben das Verhalten des Tetrahydronaphtalins, des Zylohexanons und des Anethols geprüft und folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 5.

Tabelle 6.

Tetrahydronaphtalin—Äthylalkohol

Tetrahydronaphtalin—Aceton

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	8	25	+17
0.50	13	30	+17
0.75	17	31	+14
1.00	19	33	+14
1.50	24	32	+8
2.00	26	32	+6
3.00	29	31	+2
3.50	30	31	+1

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	39	55	+16
0.50	53	79	+26
1.00	82	110	+28
1.50	99	117	+18
2.00	109	122	+13
3.00	123	129	+6

Tabelle 7.

Tetrahydronaphtalin—Äthyläther

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	46	86	+40
0.50	133	140	+7
0.75	170	176	+6
1.00	199	205	+6
2.00	268	273	+5

Tabelle 8.

Tetrahydronaphtalin—Benzol

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	13	15	+2
1.00	34	36	+2
2.00	45	46	+1
3.00	51	51	—

Tabelle 9.

Tetrahydronaphtalin—*n*-Hexan

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.50	35	46	+11
0.75	48	58	+10
1.00	55	67	+12
1.50	68	79	+11
2.00	76	85	+9
2.50	85	88	+3
3.00	88	91	+3
5.00	93	95	+2

Tabelle 10.

Tetrahydronaphtalin—Chloroform

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
1.00	73	56	-17
1.50	89	60	-29
2.00	98	75	-23
3.00	110	105	-5

Wie zu erwarten war, gaben alle binären Systeme, welche Tetrahydronaphtalin einerseits und Alkohole, Ketone oder Kohlenwasserstoffe andererseits enthalten, positive Dampfdruckkurven. Eine Ausnahme bildet nur das System Tetrahydronaphtalin—Chloroform, bei welchem wir eine negative Kurve gefunden haben. Dieses Verhalten des Chloroforms konnten wir bereits bei den Phenoläthern feststellen und werden es weiter unten nochmals bestätigt finden. Das Chloroform ist im Gegensatz zu den übrigen Chlorsubstitutionsprodukten des Methans und seiner Homologen ein besonders kräftiges Mittel, um Reste von Nebervalenzkräften zur Betätigung zu veranlassen. Es zeigt noch Verwandtschaft zu dem teilweise hydrierten Molekül des Naphtalins.

Tabelle 11.

Zyklohexanon—Äthylalkohol

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	8	18	+10
0.50	13	23	+10
1.00	19	28	+9
2.00	26	33	+7

Tabelle 12.

Zyklohexanon—Aceton

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.50	53	62	+9
1.00	82	93	+13
2.00	109	119	+10
3.00	123	129	+6



Tabelle 13.

## Zyklohexanon—Benzol

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	13	21	+ 8
1.00	34	37	+ 3
2.00	45	46	+ 1

Tabelle 14.

## Zyklohexanon—Chloroform

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
1.00	73	27	-46
1.50	89	45	-44
2.00	98	69	-29
3.00	110	97	-23

Die Systeme, welche neben Zyklohexanon Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe enthalten, geben positive Dampfdruckkurven. Dagegen erhalten wir mit Chloroform wieder eine negative Kurve. Mit den Phenoläthern hat das Zyklohexanon ein charakteristisches Sauerstoffatom gemeinsam, welches an Kohlenstoff gebunden ist. Man kann also annehmen, daß Chloroform mit solchen Stoffen Dampfdruckerniedrigung und Molekülverbindungen gibt, die eine CO-Gruppe enthalten. Die Bindestelle ist das Sauerstoffatom der CO-Gruppe.

Es folgen zwei Systeme mit Anethol, dem *p*-Propenylanisol. Als Phenoläther waren bei dieser Substanz positive Kurven mit Alkoholen, hingegen eine negative mit Chloroform zu erwarten.

Tabelle 15.

## Anethol—Äthylalkohol

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.25	8	22	+14
0.50	13	29	+16
1.00	19	32	+13
2.00	26	34	+ 8
3.00	29	35	+ 6

Tabelle 16.

## Anethol—Chloroform

$c$	$p'$	$p$	$\Delta$
1.00	73	64	- 9
1.50	89	70	-19
2.00	98	83	-15
3.00	110	107	- 3

Das Resultat stimmt mit der Vorstellung überein, die wir uns von der Ursache der Dampfdruckerniedrigung machen. Wieder ist die CO-Gruppe als Ort der Bindung gegeben. Für Systeme mit Chloroform, welche verminderte Dampfdrucke ergaben, haben wir nun folgende Beispiele: Chloroform—Anisol, Chloroform—Anethol, Chloroform—Zyklohexanon, Chloroform—Aceton.

Im Anschluß an unsere früheren Messungen haben wir auch die Oberflächenspannung und die innere Reibung der binären Systeme untersucht, um die Ergebnisse im Hinblick auf die von uns angenommenen Molekülverbindungen auswerten zu können. Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen Werte:

Tabelle 17.

 $\alpha$ -Naphtol—Methylalkohol ( $t=20^\circ$ )

$c$	$\eta$	$\sigma$
2.01	3.1	0.496
3.05	1.8	0.456
3.81	1.5	0.428
4.55	1.3	0.404

Tabelle 18.

 $\beta$ -Naphtol—Aceton

$c$	$\eta$	$\sigma$
1.00	4.8	0.465
1.50	2.7	0.442
2.00	2.1	0.446
4.00	1.0	0.370

Tabelle 19.

*ar*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphthol-Äthyl-  
alkohol

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
1.50	16.1	0.580
2.00	7.3	0.333
3.00	5.7	0.170

Tabelle 20.

*ar*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphthol-  
Aceton

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
1.00	5.9	0.398
1.50	3.1	0.436
2.00	1.7	0.390
3.00	0.79	0.340

Tabelle 21.

Tetrahydronaphtalin-Äthylalkohol

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.2	0.465
0.25	2.0	0.407
0.50	2.0	0.396
1.00	2.1	0.341
2.00	1.6	0.355
4.00	1.5	0.262

Tabelle 22.

Tetrahydronaphtalin-Aceton

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.2	0.465
0.40	1.5	0.414
0.75	1.5	0.411
1.00	1.6	0.410
1.50	1.0	0.375
2.00	0.70	0.363
3.00	0.55	0.360

Tabelle 23.

Tetrahydronaphtalin-Äthylalkohol

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.2	0.465
0.25	1.8	0.430
0.50	1.2	0.406
1.00	0.81	0.328
2.00	0.57	0.300
5.00	0.42	0.260

Tabelle 24.

Tetrahydronaphtalin-Benzol

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.25	1.9	0.457
0.50	1.7	0.440
1.00	1.5	0.418
2.00	1.0	0.396
4.00	0.90	0.390

Tabelle 25.

Tetrahydronaphtalin-*n*-Hexan

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.2	0.465
0.30	1.6	0.397
0.50	1.2	0.370
1.00	1.1	0.344
2.00	0.69	0.289
3.00	0.62	0.280

Tabelle 26.

Tetrahydronaphtalin-Chloroform

<i>c</i>	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.2	0.465
0.50	1.7	0.428
1.00	1.3	0.406
1.50	1.3	0.398
2.00	1.0	0.387
6.00	0.79	0.365



Tabelle 27.

Zyklohexanon—Äthylalkohol

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.1	0.440
0.50	1.6	0.402
0.75	1.6	0.385
1.00	1.7	0.373
2.00	1.4	0.344
4.00	1.4	0.337

Tabelle 28.

Zyklohexanon—Aceton

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.1	0.440
0.25	1.6	0.430
0.50	1.2	0.420
1.00	0.76	0.361
2.00	0.56	0.266
4.00	0.51	0.215

Tabelle 29.

Zyklohexanon—Benzol

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.1	0.440
0.50	1.5	0.359
0.75	1.3	0.381
1.00	1.1	0.423
2.00	0.94	0.398
4.00	0.82	0.387

Tabelle 30.

Zyklohexanon—Chloroform

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.1	0.440
0.50	1.7	0.535
0.75	1.6	0.441
1.00	1.5	0.403
2.00	1.1	0.387
4.00	0.90	0.364

Tabelle 31.

Anethol—Äthylalkohol

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.9	0.594
0.50	2.4	0.397
1.00	1.8	0.342
1.50	1.7	0.339
2.00	2.1	0.336
4.00	1.7	0.326

Tabelle 32.

Anethol—Chloroform

$c$	$\eta$	$\sigma$
0.00	2.9	0.594
0.50	1.2	0.342
1.00	1.3	0.405
1.50	1.2	0.389
2.00	1.1	0.377
4.00	0.92	0.345

Wenn man die erhaltenen Kurven im einzelnen untersucht, ergeben sich mancherlei Anzeichen einer Abweichung vom normalen Verlauf. Es ist aber schwierig, ein einwandfreies Bezugssystem zu finden, an welchem die Abweichungen geprüft werden könnten. Die hypothetischen Vergleichskurven einfach nach der Mischungsregel zu rechnen, geht nicht an, da bisher noch kein binäres System bekannt geworden ist, das der Mischungsregel folgt und man daraus wohl schließen muß, daß die Mischungsregel nicht ausreicht, das Verhalten binärer Systeme hinsichtlich Oberflächenspannung und innerer Reibung zu erklären. Da aber das Maßsystem unsicher ist, gelingt es auch nicht, die Abweichungen von der Normalkurve zahlenmäßig zu erfassen. Infolgedessen ist es, wiewohl Anzeichen von solchen Abweichungen mit hinreichender Deutlichkeit gegeben sind, vorläufig nicht möglich, die Ergebnisse der Messung von Oberflächenspannung und innerer Reibung in klarer Weise zur Ermittlung von Molekülverbindungen heranzuziehen.

Tabelle 27

Äthylalkohol		
g	g	g
0.00	2.1	0.440
0.50	1.6	0.402
1.00	1.0	0.382
1.50	1.7	0.372
2.00	1.4	0.344
2.50	1.4	0.322

Tabelle 28

Äthylalkohol		
g	g	g
0.00	2.1	0.440
0.50	1.6	0.430
1.00	1.2	0.420
1.50	0.7	0.387
2.00	0.5	0.280
2.50	0.2	0.210

Tabelle 29

Benzol		
g	g	g
0.00	2.1	0.440
0.50	1.6	0.350
1.00	1.2	0.381
1.50	1.1	0.422
2.00	0.9	0.398
2.50	0.8	0.382

Tabelle 30

Benzol		
g	g	g
0.00	2.1	0.440
0.50	1.2	0.522
1.00	1.0	0.441
1.50	1.2	0.408
2.00	1.4	0.387
2.50	0.9	0.304

Tabelle 31

Äthylalkohol		
g	g	g
0.00	2.9	0.504
0.50	2.4	0.307
1.00	1.8	0.342
1.50	2.4	0.330
2.00	1.7	0.322

Tabelle 32

Äthylalkohol		
g	g	g
0.00	2.9	0.504
0.50	1.2	0.342
1.00	1.3	0.405
1.50	1.4	0.317
2.00	0.2	0.345

Wenn man die erhaltenen Kurven im einzelnen untersucht, so ergeben sich mancherlei Anzeichen einer Abweichung vom normalen Verlauf. Es ist aber schwierig, ein einwandfreies Bezugssystem zu finden, an welchem die Abweichungen geprüft werden könnten. Die hypothetischen Vergleichskurven einfach nach der Mischungsregel zu rechnen, geht nicht an, da bisher noch kein binäres System bekannt geworden ist, das der Mischungsregel folgt und man daraus wohl schließen muß, daß die Mischungsregel nicht ausreicht, das Verhalten binärer Systeme hinsichtlich Oberflächenspannung und innerer Reibung zu erklären. Da aber das Maßsystem unsicher ist, gelingt es auch nicht, die Abweichungen von der Normalkurve zahlenmäßig zu fassen. Infolgedessen ist es, wie wohl Anzeichen von solchen Abweichungen mit hinreichender Deutlichkeit gegeben sind, vorläufig nicht möglich, die Ergebnisse der Messung von Oberflächenspannung und innerer Reibung in klarer Weise zur Ermittlung von Mischungsverhältnissen heranzuziehen.

Ge  
Ü  
de  
  
Aus  
  
ver  
Säu  
bild  
wei  
gru  
die  
die  
β-S  
auf  
stel  
  
die  
Zitr  
seit  
Kar  
seit  
den  
end  
sch  
daß  
pro  
mag  
und  
Real  
  
folg  
  
säur  
eine  
aspa  
beob



# Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Zitrakonsäure, Mesakonsäure und Itakonsäure

Von

Karl Stosius und Ernst Philippi

(Mitbearbeitet von Josef Kölbl und Hubert Machon)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Sanabo-Ges. m. b. H. in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Oktober 1924)

Wie der eine von uns mit seinen Mitarbeitern feststellte,<sup>1</sup> verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester ungesättigter Säuren im allgemeinen derart, daß zuerst Ammoniak an die Doppelbindung addiert wird und dann erst — sofern die Reaktion überhaupt weitergeht — die Umwandlung der Estergruppe(n) in die Amino-Gruppe(n) erfolgt. Hierbei findet die Anlagerung des Ammoniaks an die Doppelbindung  $\alpha$ — $\beta$  ungesättigter Säuren in der Weise statt, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppe die zum Karboxyl entferntere Stellung, also die  $\beta$ -Stellung aufsucht. Es bildet daher die Einwirkung von Ammoniak auf Ester ungesättigter Säuren einen gut gangbaren Weg zur Darstellung der sonst meist nur schwer erhältlichen  $\beta$ -Aminosäuren.

In Verfolgung des weiteren Studiums dieser Reaktion erschien die Aufklärung des Amidierungsverlaufes bei den drei isomeren Zitrakon-, Mesakon- und Itakonsäureestern besonders reizvoll, einerseits, weil sich hier bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier Karboxylgruppen der Reaktionsverlauf nicht vorhersagen ließ, anderseits, weil die Amidierung, beziehungsweise Ammonikanlagerung den Anlaß zum Entstehen zahlreicher Isomeren bieten konnte und endlich weil das Studium der Amidierung dieser drei Substanzen schon von verschiedenen Seiten unternommen worden war, ohne daß bisher über die Struktur der dabei entstehenden Reaktionsprodukte vollkommene Klarheit geschaffen worden wäre. Vielleicht mag eine kurze Tabelle der Formelbilder der drei isomeren Ester und der daraus von uns oder von früheren Autoren isolierten Reaktionsprodukte den Überblick erleichtern:

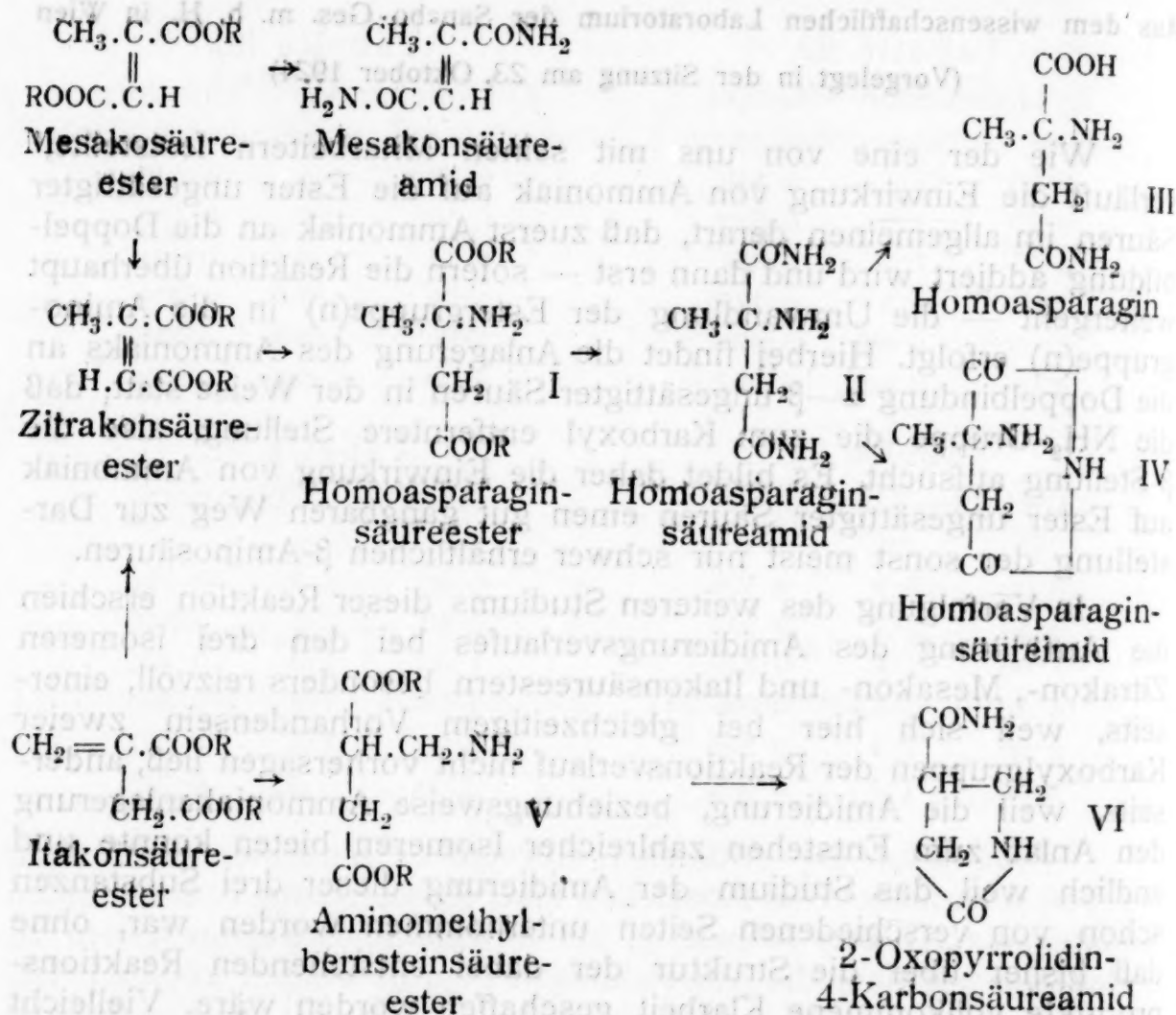
Was die älteren Autoren auf diesem Gebiete anlangt, so sei folgendes vorausgeschickt:

Körner und Menozzi<sup>2</sup> erhielten bei der Amidierung von Zitrakonsäureester und Mesakonsäureester als Hauptprodukt das Diamid einer Aminosäure,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , dem sie die Struktur eines Homasparaginsäurediamids (Formel II) zuschreiben, als Nebenprodukt beobachteten sie ein Monamid, im Falle der Mesakonsäure außerdem

<sup>1</sup> M. 34, 717 (1913); M. 34, 1192 (1913); M. 36, 97 (1915).

<sup>2</sup> B. 27, Ref. 121 (1894).

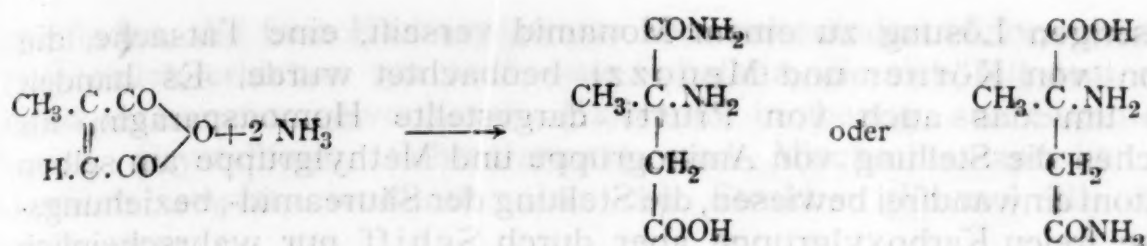
noch ein Imid, dem offenbar die Formel IV zuzuerkennen ist. Im Falle der Itakonsäure haben Körner und Menozzi ebenfalls das Imid einer Aminosäure (Formel IV?), und zwar nur dieses, erhalten. Was den Strukturbeweis für die eben genannten Formeln anlangt, so sei folgendes bemerkt: daß die Aminogruppe und die Methylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom sitzen, ist wohl sicher. Einerseits spricht die Tatsache dafür, daß Körner und Menozzi nur ein Razemat erhielten, das sie in ihre Antipoden zerlegen konnten, während die



Anlagerung von Ammoniak in anderer Weise zwei Razemate erwarten ließe. Andererseits hat Piutti<sup>1</sup> einen Beweis für die Stellung der Aminogruppe am gleichen C-Atom wie die Methylgruppe auf rein chemischem Wege erbracht, indem er die Aminogruppe in die Oxygruppe überführte und das so erhaltene Produkt mit einer Oxy-säure identifizierte, die er aus Azetessigester mit Hilfe der Zyanhydrinreaktion erhalten hatte, wobei also Methyl- und Oxygruppe zwingend am gleichen Kohlenstoffatom gebunden waren. Die Plutti-sche Arbeit geht aber nicht vom Ester der Zitrakonsäure aus, sondern vom Zitrakonsäureanhydrid und führt zu einem Monamid der Homoasparaginsäure im Sinne der Formeln:

<sup>1</sup> B. 31, 2059 (1898).





Bezüglich der Stellung der Säureamidgruppe hat Schiff<sup>1</sup> durch Vergleich mit den Asparaginen bezüglich Azidität und Farbennuance der Biuretreaktion die letztere Formel wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen.

Außer dieser Arbeit von Körner und Menozzi liegen noch die Befunde des einen von uns in Gemeinschaft mit Spenner<sup>2</sup> vor, daß aus Zitrakonsäurediäthylester durch Anlagerung von Ammoniak als Hauptprodukt der Diäthylester eines Homologen der Asparaginsäure entsteht, während als Nebenprodukt in nur 3prozentiger Ausbeute ein Körper mit 2 Atomen Stickstoff erhalten wurde, der dieselbe Summenformel und denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das von Strecker<sup>3</sup> beschriebene Zitrakonsäurediamid und daher für damit identisch gehalten wurde.

Dies waren die Literaturangaben, die uns zur Verfügung standen, als wir mit unseren Versuchen einsetzten. Zuerst untersuchten wir die Einwirkung von trockenem, verflüssigtem Ammoniak auf Zitrakonsäureäthylester, die wir im Einschmelzrohr bei Zimmertemperatur vornahmen. Dabei erhielten wir, wenn wir den Versuch nach einigen Tagen unterbrachen, als Hauptprodukt einen Körper von der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , also offenbar nur Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung, das heißt den gleichen Diäthylester eines Homologen der Asparaginsäure, den schon Philippi und Spenner erhalten hatten.

Bei längerer Reaktionsdauer (mehrere Monate) entstand aber ein Aminosäurediamid ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ ) neben geringen Mengen Aminosäureester, ja auch nach sieben Monate langer Reaktionsdauer waren zum Beispiel bei 15 g Zitrakonsäurediäthylester noch immer 2 g Aminosäureester isolierbar. Das schon von Strecker beschriebene, neuerdings von Philippi und Spenner beobachtete Zitrakonsäurediamid konnten wir nicht auffinden, wohl aber erhielten wir durch Amidierung des Zitrakonsäuremethylesters, bei dem die Reaktion bedeutend rascher verläuft, eine Substanz derselben Summenformel und von selbem Schmelzpunkt, die wir aber nicht für Zitrakonsäurediamid, sondern für Homoasparagimid halten (Formel IV).

Was das als Hauptprodukt erhaltene Diamid der Homoasparaginsäure (Formel II) betrifft, so wird es schon beim Eindampfen seiner

<sup>1</sup> Ann. 310, 38 (1900).

<sup>2</sup> M. 36, 79 (1915).

<sup>3</sup> B. 15, 1640 (1882).

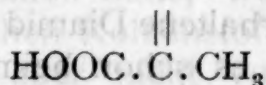
wässerigen Lösung zu einem Monamid verseift, eine Tatsache, die schon von Körner und Menozzi beobachtet wurde. Es handelt sich um das auch von Piutti dargestellte Homoasparagin, für welches die Stellung von Aminogruppe und Methylgruppe am selben C-Atom einwandfrei bewiesen, die Stellung der Säureamid-, beziehungsweise freien Karboxylgruppe aber durch Schiff nur wahrscheinlich gemacht wurde. Im Schmelzpunkt stimmte unser Präparat mit den Angaben Piuttis (beginnende Zersetzung bei 242 bis 244°) überein. Schließlich stellten wir noch die freie Homoasparaginsäure, sowohl durch Verseifen des sauren Amids, nach den Angaben Piuttis, als auch aus dem Aminosäurediäthylester durch Kochen mit Wasser dar, wodurch für letzteren die Stellung der Methyl- und Aminogruppe am gleichen C-Atom bewiesen wurde (Formel I). Dabei konnten wir feststellen, daß der Schmelzpunkt der freien Homoasparaginsäure in Übereinstimmung mit Piutti bei 232° liegt, während Körner und Menozzi 166 bis 167° angeben. Die Behauptung, daß die Säure mit 1 Mol Krystallwasser krystallisiert, konnten wir nicht bestätigen. Unser Produkt gab schon im lufttrockenen Zustande annähernd richtige Resultate, nach kurzem Trocknen bei 70° erhielten wir stimmende Werte, während Piutti seine Substanz angeblich bis 180° erwärmen mußte.

Wir erhielten also bei der Behandlung von Zitrakonsäureester mit Ammoniak vier Substanzen, nämlich Homoasparaginsäureester (I), Homoasparaginsäurediamid (II), Homoasparagin (III wohl sekundär aus II entstanden) und Homoasparagininimid (IV).

Hiervon ist die Struktur von I bewiesen (durch Verseifung zur Homoasparaginsäure), II ebenso durch den Übergang in das saure Amid und dessen Verseifung zur freien Homoasparaginsäure, für III stand noch der Strukturbeweis für die Stellung der Karboxyl-, beziehungsweise Säureamidgruppe aus, während für die Struktur von IV nicht nur die genetischen Beziehungen, entsteht es doch sicherlich auch aus dem als erstes Reaktionsprodukt auftretendem Homoasparaginsäureester (I), maßgebend sind, sondern namentlich auch seine Beständigkeit gegen Permanganat. Letztere schließt das Vorliegen von Zitrakonsäureamid aus.

Die Untersuchung der Verhältnisse beim Mesakonsäureester und Itakonsäureester sollte weitere Klarheit bringen.

Um vor allem einmal die Struktur des sauren Amids als Homoasparagin (II) festzulegen, gingen wir von der durch die Arbeiten von Anschütz<sup>1</sup> wohl charakterisierten  $\alpha$ -Mesakonestersäure, für welche die Struktur  $\text{H.C.COOR}$  bewiesen ist, aus, wobei wir



voraussetzten, daß hier außer der Addition von Ammoniak an die Doppelbindung Austausch der Estergruppe gegen die Amidogruppe

<sup>1</sup> Ann. 353, 145 (1907).



stattfinden, die freie Karboxylgruppe aber unverändert bleiben würde. Tatsächlich erhielten wir auch eine Substanz, die sich mit dem aus Zitronensäureester gewonnenen Halbamid in bezug auf Summenformel, Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch erwies, wodurch also die Struktur (Formel III) bewiesen war.

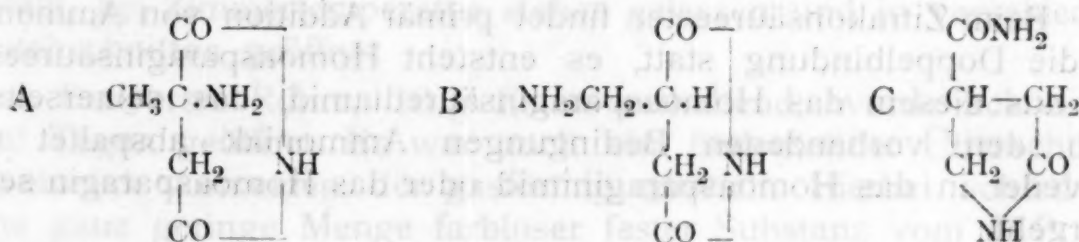
Daneben erhielten wir noch eine Substanz vom F. P. 220°, welche die von Anschütz<sup>1</sup> beschriebene  $\alpha$ -Mesakonaminsäure sein dürfte.

Der Schmelzpunkt ist allerdings um 2° zu tief und die Analyse ergab zwar richtige C- und H-Werte, während die N-Bestimmung etwas zu hohe Werte ergab. Auch die Löslichkeitsverhältnisse (leichtlöslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser) machen es wahrscheinlich, daß keine Aminosäure oder ein Derivat einer solchen vorliegt.

Wurde Mesakondiäthylester mit trockenem, verflüssigtem Ammoniak drei Wochen bei Zimmertemperatur reagieren gelassen, so ergab sich als Hauptprodukt Mesakonsäurediamid vom F. P. 176°, das sowohl durch Analyse als auch durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure zu Mesakonsäure als solches identifiziert wurde. Wurde aber Mesakonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak zwei Tage im Einschmelzrohr am Wasserbade erhitzt, dann resultierte als Hauptprodukt Homoasparaginsäurediäthylester und nur in ganz geringen Mengen das Aminosäureimid, wie aus dem Zitronenester, dem wir die Formel IV zugeschrieben hatten.

Die Amidierungsversuche am Itakonsäureester endlich ergaben folgendes: Da die Versuche von Philippi und Spenner gezeigt hatten, daß man bei kurzer Reaktionsdauer zu keinen wohldefinierten Produkten gelangt, so ließen wir die Röhren entweder mit trockenem Ammoniak zwei bis drei Monate stehen oder wir erhitzen sie mit alkoholischem Ammoniak auf Wasserbadtemperatur. In beiden Fällen war das Resultat gänzlich verschieden. In der Kälte erhielten wir als einzig faßbares Reaktionsprodukt eine Substanz von der Summenformel  $C_5H_8O_2N_2$  und dem F. P. 217°.

Für eine solche Bruttoformel kommen drei Möglichkeiten in Betracht, die sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen lassen:



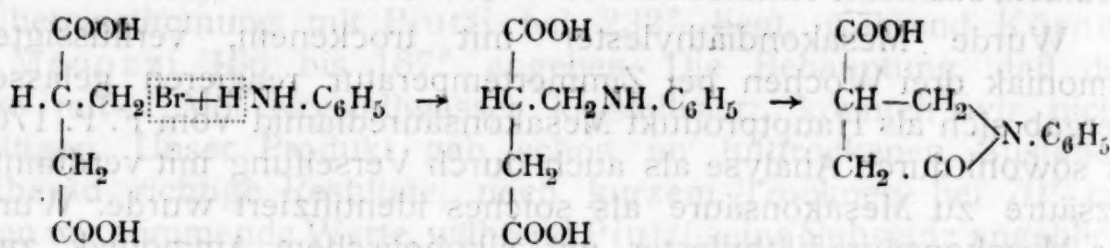
Von diesen ist A (identisch mit Formel IV), welche wir der aus Zitronen- und Mesakonester erhaltenen Substanz vom F. P. 192° zuwiesen, kommt also für die bei 217° schmelzende Substanz nicht

<sup>1</sup> Annalen 353, 175 (1907).

in Betracht. Es bleibt also noch die engere Wahl zwischen B und C, von denen wir C bereits in etwas anderer Schreibweise als Formel VI in unsere Tabelle gebracht haben.

Die Gründe, warum wir uns für diese Formel entscheiden, sind nun folgende:

Die von Gottlieb<sup>1</sup> dargestellte Itakonansäure wurde lange Zeit als Monanilid der Itakonsäure betrachtet, bis Anschütz<sup>2</sup> nachwies, daß ihr eine ringförmige Struktur zukomme. Denn sie spaltet mit alkoholischem Alkali kein Anilin ab. Den direkten Beweis erbrachte aber Anschütz durch die Darstellung aus der Itabrombrenzweinsäure, bei der die Stellung des Bromatoms durch Arbeiten von Fittig<sup>3</sup> sichergestellt ist, so daß sich folgender Reaktionsverlauf über ein hypothetisches, nicht isolierbares Zwischenprodukt ergibt:



Bei der großen Neigung zur Bildung des Laktamringes erscheint uns in unserem Falle ein Analogieschluß gestattet zu sein. Dieser wird noch dadurch erhärtet, daß es uns nicht gelang, aus unserer Substanz durch Verseifung die zugrunde liegende Dikarbonsäure zu gewinnen. Der direkte Beweis durch Synthese aus der Itabrombrenzweinsäure und Ammoniak scheiterte leider an der Trägheit des Bromatoms und an Materialmangel.

Wenn wir aber den Itakonsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhitzen, so gelangten wir zum selben Produkte vom F. P. 192°, das wir schon aus Zitakon- und Mesakonsäureester erhalten hatten und dem wir die Struktur eines Homoasparaginimids (IV) zuerkannt hatten.

Zusammenfassend sind wir also zu folgendem Bilde des Reaktionsverlaufes von Ammoniak auf Zitakon-, Mesakon- und Itakonsäureester gelangt:

Beim Zitrakonsäureester findet primär Addition von Ammoniak an die Doppelbindung statt, es entsteht Homoasparaginsäureester und aus diesem das Homoasparaginsäurediamid, das seinerseits je nach den vorhandenen Bedingungen Ammoniak abspaltet und entweder in das Homoasparaginimid oder das Homoasparagin selbst übergeht.

Für alle vier Substanzen glauben wir den eindeutigen Struktur-  
beweis erbracht zu haben.

<sup>1</sup> Annalen 77, 277.

<sup>2</sup> » 254, 129 (1889).

<sup>3</sup> » 216, 79 (1883).



Der Mesakonsäureester zeigt als solcher wenig Neigung zur Ammoniakaddition an die Doppelbindung. Er liefert in der Kälte das normale Mesakonsäurediimid. Ebenso konnten wir ja aus dem  $\alpha$ -Mesakonsäureester ein Produkt isolieren, für das wir die Identität mit  $\alpha$ -Mesakonaminosäure wahrscheinlich machen konnten, wobei also auch keine Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung stattgefunden hatte.

Bei Wasserbadtemperatur aber reagiert er analog dem Zitronensäureester (wohl unter Umlagerung in diesen), liefert den Homoasparaginsäureester und von diesem weiter wieder das Imid der Homoasparaginsäure.

Der Itakonsäureester endlich addiert in der Kälte Ammoniak an die Doppelbindung in der Weise, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppe von den Karboxylgruppen in möglichst weiter Entfernung eintritt, was mit der von Philippi und Spinner<sup>1</sup> aufgestellten Regel im Einklang steht.

In diesem Falle ist aber der als erstes Reaktionsprodukt auftretende Aminomethylbernsteinsäureester (Formel V) nicht isolierbar, da er sich spontan unter Ringschluß in das entsprechende Pyrrolidinderivat (Formel VI) umwandelt. Erhitzt man aber den Itakonsäureester mit Ammoniak, so liefert er das Imid der Homoasparaginsäure, vermutlich unter vorausgegangener Umlagerung zum Zitronensäureester.

### Experimentelles.

Die Darstellung der Zitronen-, Itakon- und Mesakonsäure erfolgte auf dem üblichen Wege durch trockene Destillation von Zitronensäure. Erwähnt sei nur, daß es sich im Gegensatze zu den Literaturangaben als nötig erwies, bei der Überführung von Itakonsäureanhydrid in Zitronensäureanhydrid mehrmals bei vermindertem Druck zu destillieren.

#### Amidierung von Zitronensäureester.

Es wurden sechs Einschmelzröhre mit je 10 bis 15 g Zitronensäureäthylester und zirka 5  $\text{cm}^3$  reinem verflüssigten Ammoniak gefüllt, bei Zimmertemperatur stehen gelassen und in verschiedenen Zeitabschnitten geöffnet.

Die erste Röhre, 10 g Ester enthaltend, wurde schon nach fünf Tagen geöffnet. Es war noch ein bedeutender Überschuß an Ammoniak vorhanden, der gasförmig entwich. Hierbei schied sich eine ganz geringe Menge farbloser fester Substanz vom F. P. 185° ab, die aber ihrer geringen Menge halber nicht näher untersucht wurde. Das übrige Reaktionsprodukt war flüssig, in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich und schied sich mit überschüssiger Lauge wieder ölig aus (Aminosäureester). Im Vakuum destilliert,

<sup>1</sup> M. 36, 97 (1915).

ging es als schwach gelbliche Flüssigkeit bei 12 mm zwischen 118 bis 119° über.<sup>1</sup> Die Analyse (N-Bestimmung nach Kjeldahl) wies auf den Diäthylester der Homoasparaginsäure hin.

0.1746 g entsprachen 8.5 cm<sup>3</sup> norm./10 HCl.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N: N = 6.90%;

gef.: N = 6.82%.

Zwei weitere Einschmelzröhren (enthaltend zusammen 25 g Zitronensäureester) wurden nach einem Monat geöffnet. Der Inhalt bestand teils aus Krystallen, teils aus einer öligen Flüssigkeit, die Alkohol enthielt und beim Eindunsten in eine klebrige Masse übergang.

Aminosäureester konnte — wenigstens in größerer Menge — darin nicht nachgewiesen werden. Eine Probe der Krystalle zeigte den F. P. 170 bis 175°, der auf das erwartete, schon von Körner beschriebene Diamid der Homoasparaginsäure schließen ließ. Nun wurde die Hauptmenge der Krystalle mit Wasser aus den Röhren herausgelöst und das Wasser teils durch Abdampfen, teils durch Eindunsten im Exsikkator über CaO entfernt. Dabei krystallisierte nun nicht mehr Homoasparaginsäurediamid, sondern das von Piutti beschriebene Monamid der Homoasparaginsäure (F. P. 242°) aus.

I. 6.365 mg gaben: 9.62 mg CO<sub>2</sub> und 3.86 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3.420 » » 0.578 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 23°).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: C = 41.08%, H = 6.90%, N = 19.17%;

gef.: I. C = 41.23%, H = 6.79%, —

II. — — — N = 19.24%.

Da das Monamid nur durch Verseifung aus dem Diamid entstanden sein konnte, wurde bei der zweiten Röhre das Eindampfen unterlassen, sondern die Lösung sofort mit Alkohol versetzt und das Wasser im Exsikkator über CaO entfernt. Dabei krystallisierte das Diamid der Homoasparaginsäure vom F. P. 175° aus. Ein direkter Versuch bestätigte, daß das Diamid schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung zum Monamid verseift wird, wie ja schon seine wässrige Lösung stark alkalisch reagiert.

I. 4.84 mg gaben: 7.39 mg CO<sub>2</sub>, 3.30 mg H<sub>2</sub>O.

II. 0.1193 g entsprachen 24.55 cm<sup>3</sup> norm./10 HCl (nach Kjeldahl).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: C = 41.35%, H = 7.64%, N = 28.96%;

gef.: I. C = 41.65%, H = 7.63%, —

II. — — — N = 28.83%.

Die Mutterlauge nach dem Monamid und nach dem Diamid hinterließen eine zähflüssige Masse, die nicht mehr krystallisierte.

Philippi und Spenner geben den Siedepunkt des Esters mit 225° bei 18 mm an. Es handelt sich um einen Druckfehler und soll richtig 125° bei 18 mm heißen.



Durch alkoholische Oxalsäure konnte daraus ein gut krystallisierendes Oxalat vom F. P.  $237^{\circ}$  erhalten werden. Es erwies sich nach Analyse, F. P. und Mischschmelzpunkt als normales Oxalat des Diamids der Homoasparaginsäure.

6.435 mg gaben: 8.90 mg  $\text{CO}_2$  und 3.74 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$ : C = 37.88%, H = 6.36%;

gef.: C = 37.73%, H = 6.50%.

Die vierte Einschmelzröhre mit 15 g Ester wurde nach zwei Monaten geöffnet, der Inhalt war teils flüssig, teils fest. Der flüssige Anteil schied nach dem Entweichen des Ammoniaks eine kleine Menge eines flockigen Niederschlages vom F. P.  $165$  bis  $170^{\circ}$  aus. Das Filtrat davon wurde im Vakuum destilliert, wobei nach Verflüchtigung des Alkohols 1.5 g Diäthylester der Homoasparaginsäure bei  $114^{\circ}$  (10 mm) übergingen.

0.1106 g entsprachen 5.49  $\text{cm}^3$  norm./10 HCl (nach Kjeldahl).

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ : N = 6.90%;

gef.: N = 6.84%.

Der feste Teil des Röhreninhaltes bestand aus 3 g Homoasparaginsäurediamid vom F. P.  $175^{\circ}$ ; aus den Mutterlaugen sowie aus dem Rückstand der oben erwähnten Vakuumdestillation konnte noch das Oxalat des Diamids isoliert werden.

Die fünfte Einschmelzröhre (15 g Ester) ergab nach dreieinhalb Monaten Lagerzeit 8 g Homoasparaginsäurediamid, 0.2 g Aminosäureester (im Vakuum destilliert) und geringe Mengen des Oxalates vom Diamid.

Die letzte Röhre endlich wurde sieben Monate aufbewahrt und bei der Aufarbeitung besonderes Gewicht auf die Isolierung des Homoasparaginsäureesters gelegt. Tatsächlich konnten auch außer dem Diamid und seinem Oxalat noch 2 g Aminosäureester isoliert werden.

Eine Bombe mit 8 g Zitrakonsäuremethylester wurde nach zwölf Tagen geöffnet. An den Wänden hatten sich dichte Krusten vom Diamid der Homoasparaginsäure abgeschieden (3 g roh). Aus dem flüssigen Anteil setzten sich nach dem Entweichen des Ammoniaks Flocken ab, die mit Methylalkohol ausgekocht wurden. Nach dem Einengen der Lösung krystallisierte ein Stoff mit dem Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ . Die Analyse und der Schmelzpunkt entsprachen dem Zitrakonsäurediamid von Anschütz.

1.940 mg gaben: N = 0.377  $\text{cm}^3$  (749 mm,  $24^{\circ}$ ).

Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ : N = 21.88%;

gef.: N = 22.01%.

Doch weisen wir aus oben erwähnten Gründen dem Körper die Konstitution eines Imids der Homoasparaginsäure (Formel IV)

zu, wofür auch der Umstand spricht, daß er alkalische Permanganatlösung nur sehr langsam entfärbt.

Was das als Hauptprodukt erhaltene Diamid der Homoasparaginsäure anlangt, so ist folgendes davon zu bemerken.

Im Wasser löst es sich sehr leicht und kann daraus nur schwer zum Krystallisieren gebracht werden. In Äthylalkohol löst es sich dagegen fast gar nicht, so daß es sich am besten auf folgende Weise umkrystallisieren läßt. Man löst in möglichst wenig Wasser, fügt Alkohol zu und entfernt das Wasser in einem Exsikkator mit CaO. Es krystallisiert dann in feinen Nadeln. Auch aus Methylalkohol kann man es umkrystallisieren. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung wird es, wie erwähnt, zum Homoasparagin verseift.

Dieses ist, was die Löslichkeit betrifft, dem Diamid sehr ähnlich und krystallisiert in Rhomboedern.

### Homoasparaginsäure.

2 g Homoasparagin kochten wir mit 9.5 cm<sup>3</sup> 10prozentiger Salzsäure (2 Mol) durch 28 Stunden. Dann wurde durch Zusatz von 1 Mol Ammoniak die überschüssige Salzsäure neutralisiert. Nach dem Eindampfen krystallisierte zuerst Chlorammon (restlos unzer setzt flüchtig), nach längerem Stehen dann die Homoasparaginsäure in kleinen Kryställchen. Der F. P. stimmte mit den Angaben Piuttis (232°), nach dessen Methode auch die Verseifung durchgeführt wurde.<sup>1</sup>

Doch enthielt die Säure kein Krystallwasser, während sie nach der oben erwähnten Arbeit mit 1 Moll Krystallwasser krystallisiert, das sie erst bei 180° vollständig verlieren soll. Durch Erhitzen im Vakuum auf diese Temperatur nahm das Gewicht kaum ab, bei noch höherer Temperatur begann sie langsam zu sublimieren. Lufttrocken gab sie folgendes Resultat:

I. 6.625 mg gaben: 9.78 mg CO<sub>2</sub> und 3.59 mg H<sub>2</sub>O.  
II. 5.890 „ „ 8.70 „ CO<sub>2</sub> „ 3.26 „ H<sub>2</sub>O.

Ber. für I. C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N: C = 40.80%, H = 6.17%.

„ „ II. C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N + H<sub>2</sub>O: C = 36.35%, H = 6.78%;

gef. I: C = 40.27%, H = 6.06%;

„ II: C = 40.30%, H = 6.11%.

Ein halbe Stunde bei 70° getrocknet, gab die Säure vollkommen stimmende Resultate.

I. 5.325 mg gaben: 7.95 mg CO<sub>2</sub> und 2.91 mg H<sub>2</sub>O.

II. 6.645 „ „ 9.93 „ CO<sub>2</sub> „ 3.73 „ H<sub>2</sub>O.

III. 2.720 „ „ 0.225 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (755 mm und 21°).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N: C = 40.80%, H = 6.17%, N = 9.52%;

gef.: I. C = 40.73%, H = 6.12%, —

„ II. C = 40.77%, H = 6.28%, —

„ III. — — N = 9.54%.

<sup>1</sup> Ber. 34, 2039 (1898).



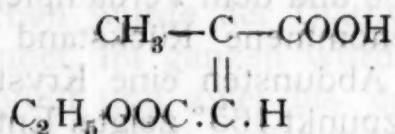
Auch durch Verseifung des Diäthyläthers durch 8 stündiges Kochen mit Wasser allein erhielten wir die Säure mit gleichen Eigenschaften.

### Konstitution des Homoasparagins.

24 g Mesakonsäure wurden durch 19 Stunden mit einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure gekocht, der Ester nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Neutralisieren mit Natriumkarbonat mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Ester unter vermindertem Druck destilliert (K. P. 89°, 12 mm Hg). Ausbeute 21 g.

Der Ester wurde mit einer Lösung von 7.5 g Ätzkali in 80 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und das Gemisch unter Kühlung mit kaltem Wasser stehen gelassen, bis es neutral reagierte. Im Vakuum wurde der Alkohol abgedampft, die zurückbleibende Salzmasse mit Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ einen geringen Rückstand von Neutralester. Aus der wässerigen Lösung schied sich nach Ansäuern mit Salzsäure die Estersäure als ölige Flüssigkeit aus und wurde von der wässerigen Schicht getrennt.

Im Vakuumexsikkator erstarrte sie bald zu einer krystallinischen Masse (F. P. 50°). Die wässerige Schicht wurde noch mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Petroläthers blieb ebenfalls die Estersäure mit dem Schmelzpunkt 52°. Ausbeute 7 g Mesakon- $\alpha$ -Estersäure.



4 g Estersäure wurden mit flüssigem Ammoniak ein Monat lang stehen gelassen, wobei die Estersäure vollständig in Lösung ging. Nach Öffnen der Bombe und Entweichen des Ammoniaks blieb eine zähflüssige Masse, die bald in Krystalle überging. Sie wurde mit Wasser herausgelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und zu der Lösung absoluter Alkohol zugesetzt. In einem Exsikkator mit Kalk schieden sich bald rhomboedrische Krystalle vom Homoasparagin ab (F. P. 242°).

Der Mischschmelzpunkt mit dem Homoasparagin, wie es durch halbseitige Verseifung des Diamids erhalten wurde, war ebenfalls 242°.

Auch die Krystallform der Substanzen war dieselbe. Das Homoasparagin zeigte auch, wie schon Schiff fand, blauviolette Biureaktion. Ausbeute 0.56 g.

Die Mutterlauge schied nach Abdunsten des Alkohols noch einen Stoff vom Schmelzpunkt 175° ab. Er war in kaltem Wasser schwer löslich, in der Siedehitze dagegen gut. Auch in Alkohol löste er sich leicht. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei

der Schmelzpunkt von 175 auf 220° stieg, der Stickstoffgehalt von 17% auf 11·7% zurückging. Die Substanz reagierte sauer gegen Lackmus und spaltete mit Lauge langsam Ammoniak ab. Es lag wohl die  $\alpha$ -Mesakonaminsäure (F. P. 222°) vor, verunreinigt durch eine kleine Menge einer Substanz von ähnlichem Kohlenstoffgehalt und bedeutend höherem Stickstoffgehalt (Ammonsalz), wie die Analyse vermuten läßt.

I. 5·015 mg Substanz gaben: 8·54 mg CO<sub>2</sub> und 2·40 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 6·410 „ „ „ 10·90 „ CO<sub>2</sub> „ 2·97 „ H<sub>2</sub>O.  
 III. 2·190 „ „ „ 0·223 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (749 mm Hg, 20°).  
 IV. 3·685 „ „ „ 0·377 „ N<sub>2</sub> (750 „ Hg, 23°).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N: C = 46·50%, H = 5·47%, N = 10·85%;

gef.: I. C = 46·46%, H = 5·36%, —  
 „ II. C = 46·39%, H = 5·36%, —  
 „ III. — — N = 11·69%;  
 „ IV. — — N = 11·64%.

Die Analysen III und IV wurden nicht mit demselben Präparat ausgeführt, sondern war dazwischen einmal umkrystallisiert worden.

#### Amidierung von Mesakonsäurediäthylester mit verflüssigtem Ammoniak in der Kälte.

9 g Mesakonsäurediäthylester und 5 cm<sup>3</sup> verflüssigtes Ammoniak wurden drei Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es konnte dabei äußerlich keine Veränderung festgestellt werden. Nach dem Öffnen der Bombe und dem Verdampfen des Ammoniaks wurde der in Wasser aufgenommene Rückstand ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdunsten eine Krystallmasse, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 165° zeigte. Entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich und spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab.

Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösung schied sich Mesakonsäurediamid ab, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den F. P. 176°<sup>1</sup> zeigte. Schmelzpunkt wie Analyse erwiesen den Körper als Mesakonsäurediamid.

2·565 mg Substanz gaben: 0·509 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 27°).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N = 21·88%;

gef.: N = 22·28%.

Die Ausbeute betrug bei dieser Reaktion 0·8 g.

Zur genaueren Identifizierung dieses Körpers wurde 0·8 g mit Salzsäure gekocht, mit Tierkohle entfärbt und der Abdampfdruckstand mit Alkohol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat wurde nun eingedampft, der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert, ergab 0·04 g reine Mesakonsäure F. P. 202°.<sup>2</sup> Die Verseifung dieses Körpers ergab demnach eindeutig Mesakonsäure.

<sup>1</sup> Ber. 15, 1644, beschrieben F. P. 176. A. ch. (5) 20, 479.

<sup>2</sup> Beilstein (1899) I, 710.



### Amidierung von Mesakonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze.

4 g Mesakonsäurediäthylester wurden mit 20 cm<sup>3</sup> bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak in der Bombe zwei Tage am Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende Sirup wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb Homoasparaginsäurediäthylester<sup>1</sup> (1 g [K. P. 118 bis 119, 12 mm]).

4.443 mg Substanz gaben: 0.280 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 28°).

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>: N = 6.900/0;

gef.: N = 7.040/0.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von Alkohol im Exsikkator über Kalk eingedunstet. Der hinterbleibende Körper<sup>2</sup> zeigte den Schmelzpunkt 195°; entfärbt Kaliumpermanganat nur sehr langsam. Die Ausbeute betrug 0.4 g. Die Analyse erwies ihn als Homoasparaginsäureimid.

4.175 mg Substanz gaben: 0.809 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 17°).

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: N = 21.880/0;

gef.: N = 22.000/0.

### Amidierung von Itakonsäureester mit verflüssigtem Ammoniak in der Kälte.

Zu den Versuchen wurde der Diäthylester vom K. P. 106 bis 108 (10 mm) verwendet. Im ganzen wurden drei Einschmelzröhren mit je 14 g Ester gefüllt und zwei bis drei Monate reagieren gelassen. Die erste Röhre enthielt außer einer Flüssigkeit, die sich als Alkohol erwies, kugelige, krystallinische Aggregate. Diese wurden mit Wasser herausgelöst, Alkohol zu der Lösung zugesetzt und in einem Exsikkator mit CaO das Wasser entfernt. Es krystallisierten zirka 4 g Substanz vom F. P. 217°.

I. 6.100 mg Substanz gaben: 10.44 mg CO<sub>2</sub> und 3.42 mg H<sub>2</sub>O.

II. 6.660 » » » 11.46 » CO<sub>2</sub> » 3.81 » H<sub>2</sub>O.

III. 2.655 » » » 0.522 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (740 mm, 26°).

Ber. für. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C = 46.860/0, H = 6.300/0, N = 21.880/0;

gef.: I. C = 46.690/0, H = 6.270/0, —

» II. C = 46.940/0, H = 6.400/0, —

» III. — — N = 21.710/0.

Der Körper erwies sich also als isomer mit dem oben beschriebenen Homoasparaginsäureimid vom F. P. 195°. Wir weisen ihm die Struktur eines 2-Oxypyrrolidin-4-Karbonsäureamids zu. Um

<sup>1</sup> M. 36, 1076 (1914).

<sup>2</sup> B. 27, 121 (1894).

zu sehen, ob sich nicht doch etwa ein intermediär entstehendes Aminosäurediamid gebildet habe, das dann durch Ammoniakabspaltung den Pyrrolidinring liefert, wurde die zweite Probe in folgender Weise aufgearbeitet: sie enthielt außer Alkohol eine dichte krystalline Kruste. Der Alkohol hinterließ beim Eindampfen einen Sirup, der keine ätherlösliche Substanz (Aminosäureester) enthielt. Ein Teil der Krystalle wurde der Röhre entnommen, möglichst zerkleinert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Er zeigte den Schmelzpunkt unscharf 180 bis 190° und wurde nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung analysiert. Eine Beimengung von Diamid hätte ein bedeutendes Ansteigen des N-Wertes zur Folge haben müssen (bei Diamid  $N = 28.98$ ).

Tatsächlich ergab aber die Analyse des Rohproduktes  $N = 20.90\%$  (ber.  $C_5H_8O_2N_2: 21.88\%$ ). Es war also kein Diamid nachweisbar.

Die restliche Menge der Krystalle wurde im Einschmelzrohr mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Sie zeigte dann den F. P. 217°. Ebenso lieferte die dritte Röhre als einziges faßbares Produkt das Oxypyrrolidinkarbonsäureamid in einer Menge von 7 g aus 14 g Ester.

Das 2-Oxopyrrolidin-4-Karbonsäureamid ist in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol, ganz unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Es ist schwer zum Krystallisieren zu bringen. Die zugrunde liegende Säure zu isolieren gelang nicht.

Sowohl saure wie alkalische Verseifung führte zu nicht krystallisierenden Substanzen.

#### Amidierung von Itakonsäurediäthylester mit alkoholischem Alkohol in der Hitze.

7 g Ester wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei  $-20^\circ$  mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, in eine Hartglasröhre eingeschmolzen und dann am Wasserbade erwärmt, wobei sich an den Wänden kleine, schwach bräunlich gefärbte Krystalle ausschieden.

Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Umlösen aus Alkohol (zur Entfernung etwa noch vorhandener Itakonsäure) zeigen sie den F. P. 192° (unkorr.). Die Analyse erweist die Identität mit dem obenerwähnten, aus Zitakon- und Mesakonsäureester erhaltenen Homoasparaginsäureimid.

I. 4.91 mg Substanz gaben: 8.29 mg  $CO_2$  und 2.57 mg  $H_2O$ .

II. 2.305 „ „ 0.445  $cm^3$   $N_2$  (740 mm, 19°).

Ber. für  $C_5H_8O_2N_2$ :  $C = 46.86\%$ ,  $H = 6.30\%$ ,  $N = 21.88\%$ ;

gef.: I.  $C = 46.04\%$ ,  $H = 5.86\%$ ,  $N = 22.02\%$ ;  
 „ II. — — —



## Die Darstellung von Metaltelluriden aus Tellurwasserstoff und Metallsalzlösungen

Von  
A. Brukl

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule  
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Die große Ähnlichkeit des Tellurwasserstoffes mit dem Selen- und Schwefelwasserstoff ließ vermuten, daß man, wie bei den letztgenannten zwei Hydriden, aus der Wasserstoffverbindung und einer Metallsalzlösung zum Metaltellurid gelangen kann. Bei den bisherigen Darstellungsmethoden der Telluride ging man von den Metallen aus, die bei höherer Temperatur aufeinander einwirkten. Davy,<sup>1</sup> der Entdecker des Tellurwasserstoffes, fand die Alkali-telluride, über welche Ch. A. Tibbals jun.<sup>2</sup> Metaltelluride erhielt. Er brachte in eine Metallacetatlösung eine Natriumtelluridlösung ein und erhielt so bisher unbekannte Körper. Diese Art ermöglichte wohl Verbindungen darzustellen, deren Telluride durch überschüssige Metallsalzlösungen nicht zersetzt werden, mußte aber versagen, wenn leicht reduzierbare Lösungen vorhanden waren. So gelang es ihm nicht, das Quecksilbertellurid darzustellen. Ferner war dieses Verfahren für die Herstellung der Telluride der Telluralkaligruppe unbrauchbar, da die gebildeten Verbindungen sofort vom überschüssigen Natriumtellurid zu Tellurosäuren aufgelöst wurden. Diese Körper können nur durch Einwirkung von Tellurwasserstoff erhalten werden.

Die gasförmigen Hydride besitzen neben der Eigenschaft, den Wasserstoff gegen ein Metall auszutauschen, noch die Fähigkeit, als Reduktionsmittel aufzutreten. Diese Wirkung ist um so stärker, je labiler das Gas (d. h. je negativer dessen Bildungswärme) und je höher das Atomgewicht des hydridbildenden Elementes ist. Leitet man z. B. in eine Cuprilösung Tellurwasserstoff ein, so enthält der anfangs gebildete Niederschlag viel Tellur neben wenig Kupfer und es wird so lange Tellur abgeschieden, bis das gesamte Kupfer in die einwertige Form gebracht wurde, dann fällt das Cuprotellurid aus. Schwefelwasserstoff hingegen fällt in der Kälte  $\text{CuS}$  und wirkt erst in der Siedehitze als Reduktionsmittel, in dem  $\text{Cu}_2\text{S}$  entsteht.

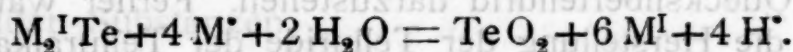
Aus den bisherigen Untersuchungen und nach den Eigenschaften der Sulfide und Selenide war zu schließen, daß bei den

<sup>1</sup> Phil. Trans. Roy Soc. 27, 15 (1810).

<sup>2</sup> J. am. chem. soc. 31 (1909), 909.

Telluriden eine ähnliche Gruppeneinteilung zu treffen sein wird, wie wir sie bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff haben, d. h. Schwermetalle und Metalle der Sulfalkaligruppe werden aus saurer Lösung, die Metalle der Eisengruppe Zink und Mangan aus neutraler oder alkalischer Lösung gefällt. Da nun der im luftfreien Wasser gelöste Tellurwasserstoff äußerst unbeständig ist und rasch in seine Komponenten zerfällt, konnte das Zutropfverfahren in der bisher üblichen Art nicht angewendet werden. Das Gas wurde unter Bildung von Natriumtellurid von einer Natriumhydroxydlösung absorbiert, doch entgegen der Arbeitsweise Tibbals, die Metallösung in die Natriumtelluridlösung eingetropt. Die Telluride der Sulfalkalimetalle wurden so erhalten, daß man in eine Metallösung Tellurwasserstoff rasch und unter häufigem Umschwenken einleitete. Der Niederschlag ist bei richtiger Arbeitsweise ziemlich tellurfrei, doch gelingt es durch gelindes Extrahieren mit gelbem Schwefelammon die Metalltelluride, die in diesem Reagens leichter löslich sind, vom freien Tellur zu trennen. Natürlich ist dieser Weg nur dann gangbar, wenn das angewendete Metall unedler als Tellur ist, d. h. wenn es in der elektrischen Spannungsreihe nach dem Tellur zu stehen kommt. Deshalb mußte die Existenz und Zusammensetzung des Gold- und Platintellurides auf andere Weise bewiesen werden.

Das gebildete Tellurid, besonders das der Schwermetalle, ist ein starkes Reduktionsmittel, so daß auch hier die für die Arsenide und Phosphide bewiesene Gleichung<sup>1</sup> besteht:



Die Telluride fallen daher aus Edelmetallösungen die Metalle und bringen weniger edle, die gelöst mehrere Wertigkeitsstufen besitzen, auf die niedrigste Oxydationsstufe. So wird Ferri zu Ferro, Chromat zu Chromion reduziert. Diese Umsetzung muß jedoch nicht quantitativ verlaufen, es bildet sich hierbei auch metallisches Tellur, das recht beständig ist.

### Experimenteller Teil.

Zur Darstellung eines Gases mit größerem Prozentgehalt an Tellurwasserstoff sind zwei Verfahren ausgearbeitet worden. Ernyei,<sup>2</sup> später Hempel und Weber<sup>3</sup> stellten auf elektrolytischem Wege ein 44% Gas her; L. Moser und K. Ertl<sup>4</sup> untersuchten die Telluride auf ihre Ergiebigkeit an Tellurwasserstoff und fanden im

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chem., 121 (1922), 74; 125 (1922), 252; 131 (1923), 236.

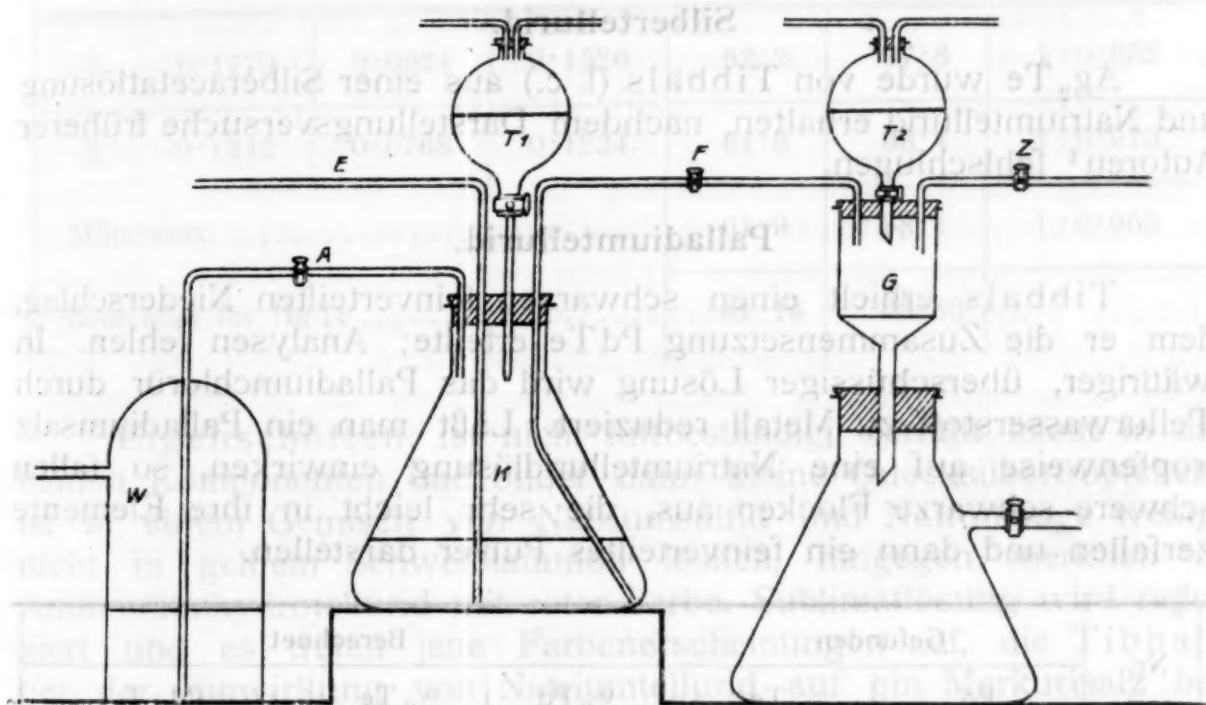
<sup>2</sup> „ „ „ 25 (1900), 313.

<sup>3</sup> „ „ „ 77 (1912), 40.

<sup>4</sup> „ „ „ 118 (1921), 269.



Aluminiumtellurid eine Verbindung, die nach dem Einwurfverfahren gute Gasausbeute liefert. Für diese Untersuchungen wurde das letztere Verfahren wegen seiner Einfachheit angewendet und das hierzu notwendige Aluminiumtellurid nach der Vorschrift der beiden Autoren erzeugt. Es wurde festgestellt, daß man nach allen anderen Angaben schlechte Ausbeuten mit großen Tellurverlusten erhält. Zur Herstellung von Metalltelluriden auf nassem Wege wurde der bei den Arseniden<sup>1</sup> erprobte Apparat angewendet. Als Gasentbindungskolben diente der von A. Stock<sup>2</sup> angegebene, zur Erzeugung von größeren Gasmengen geeignete Apparat. An dieses Zersetzungsgefäß schloß sich der Darstellungskolben an; von einem Waschen des Gases durch luftfreies Wasser mußte abgesehen werden, da



durch die zu große Feuchtigkeit rascher Zerfall eintrat. Manche der so erhaltenen Telluride sind nicht luftbeständig und werden durch geringste Spuren von Sauerstoff zersetzt; es war daher notwendig, an den Darstellungskolben eine Vorrichtung anzuschließen, welche rasches Filtrieren und Auswaschen unter Luftabschluß gestattete (s. Fig.).

Der Darstellungskolben K wurde mit einem vierfach durchbohrten Stopfen geschlossen. Durch das Einleitungsrohr E gelangte der Tellurwasserstoff in den Kolben und wurde hier aufgenommen. A diente während der Darstellung zum Ableiten des unverbrauchten Gases und stand mit einer Waschflasche W in Verbindung, um den Tellurwasserstoff, der gesundheitsschädlich ist, zurückzuhalten. Der Tropftrichter  $T_1$  gestattet das Einführen der Metallösung. Nach

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chem. 131 (1923), 236.

<sup>2</sup> Ber. 35 (1902), 2270.

Beendigung der Darstellung wurde der Hahn des Rohres A geschlossen und durch die Röhre F die Flüssigkeit samt den Niederschlag aus dem Kolben in den Jena-Glasfiliertiegel G hinübergedrückt. Dieser wurde mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, durch den die Röhre F, ein Tropftrichter  $T_2$  zum Waschen des Niederschlages und ein Gaszuleitungsrohr Z führten. Vor dem Versuch wurde die ganze Luft durch völlig reinen Wasserstoff verdrängt, der durch den Entwicklungskolben (hier nicht gezeichnet) und durch E in die Wasserflasche W strich. Der Filtrationsapparat wurde von Z aus mit Wasserstoff gefüllt. Beide Tropftrichter wurden ebenfalls luftfrei gehalten und alle verwendeten Lösungen waren im Wasserstoffstrom ausgekocht.

### Silbertellurid.

$\text{Ag}_2\text{Te}$  wurde von Tibbals (l. c.) aus einer Silberacetatlösung und Natriumtellurid erhalten, nachdem Darstellungsversuche früherer Autoren<sup>1</sup> fehlschlagen.

### Palladiumtellurid.

Tibbals erhielt einen schwarzen feinverteilten Niederschlag, dem er die Zusammensetzung  $\text{PdTe}$  erteilte; Analysen fehlen. In wäßriger, überschüssiger Lösung wird das Palladiumchlorür durch Tellurwasserstoff zu Metall reduziert. Läßt man ein Palladiumsalz tropfenweise auf eine Natriumtelluridlösung einwirken, so fallen schwere schwarze Flocken aus, die sehr leicht in ihre Elemente zerfallen und dann ein feinverteiltes Pulver darstellen.

Nr.	Gefunden		Berechnet		
	Pd	Te	% Pd	% Te	Pd : T
1	0.0810	0.0932	46.50	53.50	1.038 : 1
2	0.0962	0.1131	45.97	54.03	1.016 : 1
Mittelwert.....			46.24	53.76	1.027 : 1
Berechnet für $\text{PdTe}$ .....			45.56	54.44	

Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, hingegen oxydiert Salpetersäure sehr leicht und löst den Niederschlag auf.

### Quecksilber(II.)tellurid.

Leitet man in eine wäßrige überschüssige Merkurilösung Tellurwasserstoff ein, so erzeugen die ersten Gasblasen einen

<sup>1</sup> R. D. Hall u. V. Lehner, J. Am. Chem. Soc. 24 (1901), 918.



gelben Niederschlag, der bald weiß wird. Dieser gelbe Körper ist ein Doppelsalz und wird aus einer ätherischen Lösung leicht rein erhalten. Die Untersuchung dieses Doppelsalzes soll gemeinsam mit anderen Komplexverbindungen vorgenommen werden, hier sei nur bemerkt, daß es ganz analog dem Sulfid  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$  gebaut ist. Dieses Doppelsalz reduziert eine wäßrige Sublimatlösung und der oben genannte weiße Niederschlag ist Kalomel. Merkuritellurid erhält man durch Zutropfen einer Sublimatlösung in Ammoniumhydratellurid, als schwarzen flockigen Niederschlag.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	HgS	Te	Hg	%Hg	%Te	Hg : Te
1	0·1770	0·0924	0·1526	62·2	37·8	1 : 0·952
2	0·1342	0·0768	0·1234	61·6	38·4	1 : 0·979
Mittelwert.....				61·9	38·1	1 : 0·965
Berechnet für $\text{HgTe}$ .....				61·14	38·86	

Eigenschaften: Ist nicht luftbeständig, zerfällt leicht in die beiden Komponenten und bildet dann kleine Quecksilbertröpfchen; ist in einem Gemisch von Natriumsulfid und Natronlauge wenig, nicht in gelbem Schwefelammon löslich, hingegen merklich in Ammoniumhydrotellurid mit roter Farbe. Sublimatlösung wird reduziert und es treten jene Farbenerscheinungen auf, die Tibbals bei der Einwirkung von Natriumtellurid auf ein Merkurisalz beobachtete. Es sind dies gelbe und rote Doppelverbindungen, die schließlich das Merkuriion zu Merkuro reduzieren und der graue Niederschlag besteht aus Kalomel und etwas Tellur. Salpetersäure oxydiert leicht. Säuren zersetzen das Tellurid in die Elemente und entwickeln keinen Tellurwasserstoff.

Einwertige Quecksilberverbindungen wirken auf Tellurwasserstoff oxydierend ein und es fällt ein Gemisch von Metall und Tellur aus. Ein Tellurid des einwertigen Quecksilbers dürfte auf nassem Wege nicht darstellbar sein.

#### Kupfer-(I)tellurid.

Wie einleitend bemerkt wurde, ist das Cuprotellurid jene Verbindung, die bei der Einwirkung von Tellurwasserstoff auf eine überschüssige Kupfersalzlösung entsteht. Aus einer Natriumcuprochloridlösung und Natriumtellurid erhält man nach dem Zutropfverfahren einen schwarzen, flockigen Niederschlag.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	CuO	Te	Cu	% Cu	% Te	Cu : Te
1	0·1384	0·1083	0·1106	50·53	49·47	2·048 : 1
2	0·1227	0·0978	0·0980	50·05	49·95	2·01 : 1
Mittelwert.....				50·29	49·71	2·029 : 1
Berechnet für Cu <sub>2</sub> Te .....				49·93	50·07	

Eigenschaften: An der Luft unbeständig und leicht oxydierbar. Wird von einer Kaliumcyanidlösung unter Rotfärbung aufgelöst, beim Kochen an der Luft entfärbt sich die Lösung und graues Tellur fällt aus, während das Kupfer als einwertiger Komplex in Lösung bleibt. Diese Trennung ist nicht quantitativ. Ebenso löst Ammoniumhydrotellurid auf. Beständig gegen nicht oxydierende verdünnte Säuren, die keinen Tellurwasserstoff in Freiheit setzen. Tibbals erhielt einen schwarzen Niederschlag, gibt jedoch keine Eigenschaften und Analysen an. Chikashigé<sup>1</sup> stellte aus den beiden Elementen durch Zusammenschmelzen im Kohlendioxidstrom das Cuprotellurid her.

Kupfer(II)tellurid wurde von Tibbals beschrieben.

Beide Telluride werden von Kupfersalzlösungen oxydiert.

#### Bleitellurid.

Tibbals erhielt durch Erhitzen auf Rotglut aus Pb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> des PbTe; er beobachtete auch einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz einer Natriumtelluridlösung zu einer Bleilösung entstand. Analysen fehlen.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	PbSO <sub>4</sub>	Te	Pb	% Pb	% Te	Pb : Te
1	0·0920	0·0391	0·06285	61·65	38·35	0·989 : 1
2	0·1401	0·0592	0·0957	61·79	38·21	0·995 : 1
Mittelwert.....				61·72	38·28	0·992 : 1
Berechnet für PbTe .....				61·90	38·10	

<sup>1</sup> Z. f. anorganische Chemie, 54 (1907), 50.



Das schwarze, flockige Bleitellurid wird an der Luft grau und ist gegen verdünnte Säuren beständig, die keinen Tellurwasserstoff entwickeln.

### Wismuttellurid.

Ist dem Bleitellurid in Darstellung und Eigenschaften ähnlich; auch hier bringt der oben genannte Autor keine Analysen.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Te	Bi	% Bi	% Te	Bi : Te
1	0·0538	0·0402	0·0437	52·13	47·87	2 : 3·014
2	0·0881	0·0654	0·0716	52·28	47·72	2 : 2·992
Mittelwert.....				52·20	47·80	2 : 3·003
Berechnet für $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....				52·22	47·78	

### Cadmiumtellurid.

Dieser dunkelbraune Körper wurde von Tibbals erhalten und analysiert. Die beim Schwefel- und Selenwasserstoff vorkommene Doppelverbindung  $2\text{CdS} \cdot \text{CdCl}_2$  konnte beim Tellurwasserstoff nicht gefaßt werden, da die in schwach saurer Lösung entstehenden Niederschläge mit Tellur vermennt sind; in alkalischer Lösung bilden sich diese Doppelsalze nicht.

### Kobalt- und Nickeltellurid.

Beide Telluride sind einander sehr ähnlich, schwarz und grobflockig und wurden von Tibbals aus dem  $\text{Co}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Ni}_2\text{Te}_3$  durch Erhitzen im Wasserstoffstrom erhalten. Auch auf nassem Wege fand er diese Körper, doch fehlen Analysen.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	Te	Ni	% Ni	% Te	Ni : Te
1	0·3770	0·1695	0·0760	31·12	68·88	1 : 1·019
2	0·5326	0·2360	0·1082	31·44	68·56	1 : 1·004
Mittelwert.....				31·28	68·72	1 : 1·011
Berechnet für $\text{NiTe}$ .....				31·52	68·48	

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	CoSO <sub>4</sub>	Te	Co	% Co	% Te	Co : Te
1	0·1399	0·1163	0·0532	31·39	68·61	1 : 1·011
2	0·2042	0·1674	0·0777	31·69	68·31	1 : 0·9968
Mittelwert.....				31·54	68·46	1 : 1·004
Berechnet für CoTe .....				31·624	68·376	

Diese Telluride werden nicht mehr von ihren Metallsalzlösungen angegriffen und können daher auf gewöhnliche Art erhalten werden. Sie sind auffallend widerstandsfähig gegen nicht oxydierende Säuren.

#### Zink- und Mangantellurid

wurden von Tibbals gefunden, der besonders auf ihre große Luftempfindlichkeit hinweist. Verdünnte Säuren entwickeln etwas Tellurwasserstoff.

#### Eisen(II)tellurid.

Saure und neutrale Ferrosalzlösungen werden von Tellurwasserstoff nicht verändert, hingegen fällt aus ammoniakalischer Lösung ein schwarzer, flockiger Niederschlag. Angewendet wurde eine ammonchloridhaltige Ferrohydroxydlösung.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Te	Fe	% Fe	% Te	Fe : Te
1	0·0760	0·1217	0·0531	30·41	69·59	1 : 1·003
2	0·0919	0·1478	0·0642	30·34	69·66	1 : 1·007
Mittelwert.....				30·37	69·63	1 : 1·005
Berechnet für FeTe .....				30·457	69·543	

Das Ferrotellurid ist äußerst luftempfindlich, zuerst zerfällt die Verbindung in ihre Elemente, das Samtschwarz nimmt den Metallglanz des amorphen Tellurs an, später schlägt die Farbe des roten Ferrihydroxyds durch. Verdünnte Säuren entwickeln Tellurwasserstoff.



Das dreiwertige Eisen wird sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung reduziert und die aus letzterer gefällten Niederschläge bestehen aus Ferrotellurid und freiem Tellur.

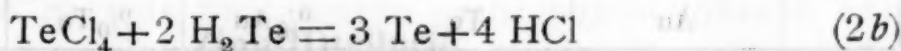
### Thallium(I)tellurid.

Thallosalze geben mit Tellurwasserstoff in ammoniakalischer Lösung einen schwarzen Niederschlag, der sich schnell zersetzt und leicht oxydiert. Verdünnte Säuren entwickeln Tellurwasserstoff.

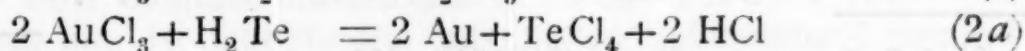
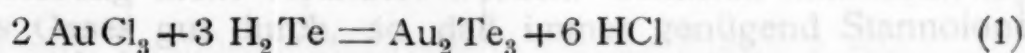
Nr.	Gefunden			Berechnet		
	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Te	Tl	% Tl	% Te	Tl : Te
1	0·5670	0·1418	0·4589	76·4	23·6	2·022 : 1
2	0·3671	0·0932	0·2971	76·13	23·87	1·992 : 1
Mittelwert.....				76·265	23·735	2·007 : 1
Berechnet für Tl <sub>2</sub> Te .....				76·19	23·81	

### Gold(III)tellurid.

R. d. Hall und V. Lehner (l. c.) untersuchten die Einwirkung einer Aurichloridlösung auf Tellur und fanden, daß ohne Bildung eines Zwischenproduktes metallisches Gold und Tellurtetrachlorid entsteht. Tibbals beobachtete ebenfalls, daß aus Natriumtellurid und wäßriger Goldlösung metallisches Gold gebildet wird und bestätigte dadurch die obige Annahme. Die bisherigen Erfahrungen sprechen für eine primär entstehende Goldtellur-Verbindung, die aber in diesem Falle sehr schwer zu isolieren sein wird. Ammonium- oder Natriumtellurid kommen als Fällungsmittel nicht in Betracht, da das Gold der Sulfalkaligruppe angehört. Das Zutropfverfahren hätte wohl einen Niederschlag ergeben, der aus Gold und Tellur besteht, würde aber die Frage offen lassen, ob eine Verbindung oder ein Gemisch der beiden Elemente vorliegt. Nach den Angaben der obengenannten Autoren entsteht Tellurtetrachlorid, das sich nach der Gleichung



mit dem überschüssigen Tellurwasserstoff zu metallischem Tellur umgesetzt. Es müßte demnach das Verhältnis Gold zu Tellur in beiden Fällen gleich sein,



nämlich 2 : 3.

Zur Beantwortung dieser Frage mußte der Versuch so geleitet werden, daß noch bei Gegenwart einer überschüssigen Goldlösung ein Niederschlag gebildet wird, aus dessen Zusammensetzung nun ein Schluß gezogen werden kann. In wäßriger Lösung sind die Goldsalze weitgehendst dissoziiert, daher die große Reaktionsgeschwindigkeit, mit der der Tellurwasserstoff oxydiert wird. Nimmt man ein Lösungsmittel, das die Ionenbildung nicht begünstigt, so ist bei rascher Arbeitsweise möglich, ein wenn auch unreines Zwischenprodukt zu fassen. Es wurde eine ätherische Lösung angewendet, in die ein rascher Tellurwasserstrom eingeleitet und noch bevor alles Gold umgesetzt, unterbrochen und der Niederschlag untersucht wurde. Er war dunkelbraun, enthielt, unter dem Mikroskop betrachtet, Goldblättchen und schwarze Flocken. Die letzteren gingen mit viel gelben Schwefelammon in Lösung und bestanden aus Gold und Tellur. Die Analysen des Niederschlages ergaben das Verhältnis Gold zu Tellur wie  $1 : \pm 1$ .

Aus den Tellurwerten (Max. + 1.28) und dem mikroskopischen Befund war zu schließen, daß die entstehende Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Te}_3$  hat, eine Formel, die durch die neuesten Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Goldlösungen gestützt wird. Gutbier und Dürrwächter<sup>1</sup> wiesen nach, daß eine Schwefelverbindung des zweiwertigen Goldes nicht besteht, sondern daß diese in allen chemischen Büchern vorkommende Verbindung ein Gemenge von  $\text{Au}_2\text{S}_3$  mit Au ist. Auch Moser und Atynski<sup>2</sup> wiesen dasselbe Verhalten für Goldselenide nach.

Die Aussicht auf Reindarstellung dieser Verbindung auf nassem Wege ist sehr gering, da nur durch das Zutropfverfahren Körper erhalten werden, die kein freies Gold enthalten. Es wird aber, vermöge der großen negativen Bildungswärme, der in Lösung befindliche Tellurwasserstoff durch rauhe Oberflächen katalytisch zerlegt und das entstehende Produkt ist stark mit freiem Tellur gemengt. Behandelt man diesen Niederschlag mit gelben Schwefelammon, so ist das Auritellurid weniger löslich als das feinverteilte Tellur und man kann so die Hauptmenge des freien Tellurs entfernen. Hier sei nur der beste Analysenwert angeführt, bei den

Nr.	Gefunden		Berechnet		
	Au	Te	% Au	% Te	Au : Te
1	0.0566	0.0633	47.21	52.79	2 : 3.406
	Berechnet für $\text{Au}_2\text{Te}_3$ .....		50.765	49.235	

<sup>1</sup> Z. f. anorgan. Chem. 121 (1922), 266.

<sup>2</sup> Monatshefte 46 (1925).



anderen sind die Tellurresultate weit höher, als das Verhältnis Gold zu Tellur wie 2 zu 3 erfordert.

Das Auritellurid ist schwarz und flockig, wird im Entstehungszustand leicht von Ammoniumhydrotellurid und Natriumtellurid gelöst, wird aber, wenn es bereits polymerisiert ist, nur schwer angegriffen; Schwefelammon und Natriumsulfid lösen nur geringe Mengen. Nichtoxydierende Säuren sind ohne Einwirkung, Salpetersäure löst das Tellur, Gold bleibt in glänzenden Schuppen zurück.

### Platin(IV)tellurid.

Tibbals bestimmte als Endprodukte der Einwirkung von Natriumtellurid auf Platintetrachlorid Platin und Tellurtetrachlorid. Auch hier muß ein Zwischenprodukt angenommen werden, bei dem Tellur an das Platin gebunden ist. Leitet man durch eine Platinchlorwasserstoffsäure Tellurwasserstoff, so tritt ein metallischer Niederschlag auf, der schon dem Aussehen nach ein Gemenge von Platin und Tellur ist. In der Lösung befindet sich  $\text{TeCl}_4$ . Nach dem Zutropfverfahren bildet sich zuerst eine dunkelbraune Lösung (beim Schwefelwasserstoff rotbraun), aus der nach längerem Schütteln ein schwarzer, flockiger Niederschlag ausfällt. Die Tellurwerte sind auch hier zu hoch, was in der Darstellungsmethode liegt.

Nr.	Gefunden		Berechnet		
	Pt	Te	% Pt	% Te	Pt : Te
1	0.1877	0.2703	40.98	59.02	1 : 2.205
2	0.1134	0.1607	41.37	58.63	1 : 2.17
Berechnet für $\text{PtTe}_2$ .....			43.38	56.63	

Das Platintellurid ist in Natrium und Ammoniumtellurid löslich, schwerer in Schwefelammon und Natriumsulfid. Gegen Salzsäure beständig, Salpetersäure löst das ganze Tellur und einen Teil des Platins auf. Die Verbindung zerfällt leicht in ihre Elemente. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile erhielt C. Roessler<sup>1</sup> die Verbindung.

### Zinn(II)tellurid.

Leitet man in eine Stannochloridlösung Tellurwasserstoff ein, so fallen schwere schwarze Flocken aus, die durch den Überschuß an Stannolösung nicht verändert werden. Schüttelt man beim Einleiten des Gases gut durch, so daß immer genügend Stannoionen

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chem. 15 (1897), 406.

vorhanden sind, ist der Niederschlag nur durch geringe Mengen von Tellur verunreinigt.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	SnO <sub>2</sub>	Te	Sn	% Sn	% Te	Sn : Te
1	0·0595	0·0510	0·0468	47·92	52·08	1 : 1·013
2	0·0982	0·0836	0·0773	48·07	51·93	1 : 1·007
Mittelwert.....				48·04	51·96	1 : 1·01
Berechnet für SnTe .....				48·25	51·75	

Ist in gelbem Schwefelammon sehr leicht löslich und aus einem eventuellen Rückstand, der freies Tellur ist, kann auf die Reinheit des Präparates geschlossen werden. Verdünnte Säuren entwickeln Tellurwasserstoff.

#### Zinn(IV)tellurid.

Tellurwasserstoff schlägt aus einer Stannisalzlösung schwarze Flocken nieder, die von der überschüssigen Metallsalzlösung nicht angegriffen werden. Der Niederschlag ist sehr unbeständig und es entstehen metallglänzende Schuppen.

Nr.	Gefunden			Berechnet		
	SnO <sub>2</sub>	Te	Sn	% Sn	% Te	Sn : Te
1	0·2190	0·3743	0·1725	31·55	68·45	1 : 2·020
2	0·1432	0·2461	0·1128	31·43	68·57	1 : 2·031
Mittelwert.....				31·49	68·51	1 : 2·025
Berechnet für SnTe <sub>2</sub> .....				31·75	68·25	

Ist in Schwefelammon leicht löslich, desgleichen in Laugen. Die Alkalihydroxydlösung ist rot, wird aber an der Luft rasch entfärbt unter Abscheidung eines grauen Pulvers, das aus beiden Metallen besteht. Wird durch verdünnte Säuren zersetzt.

#### Arsen(III)tellurid.

Aus schwach sauren Arsenrichloridlösungen wird ein dunkelbrauner Niederschlag gefällt, der unbeständig ist und dann schwarz wird.



Nr.	Gefunden		Berechnet		
	As	Te	%As	%Te	As : Te
1	0·0306	0·0792	27·90	72·10	2 : 3·038
2	0·0503	0·1291	28·04	71·96	2 : 3·018
Mittelwert.....			27·97	71·03	2 : 3·028
Berechnet für $\text{As}_2\text{Te}_3$ .....			28·16	71·84	

Tibbals erhielt einen braunen Niederschlag, Analysen fehlen. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, ist leicht löslich in Alkalisulfiden und Laugen. Fünfwertige Arsenverbindungen werden durch das Gas zu dreiwertigen reduziert, der Niederschlag besteht aus  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ; Tellur findet sich teils in Filtrat, teils als freies Metall im Niederschlag vor.

#### Antimon(III)tellurid.

Wie beim Arsen, so gibt es auch beim Antimon nur eine Tellurverbindung. Sie wurde aus einer schwach sauren Antimontrichloridlösung erhalten, ist schwarz und in den Eigenschaften dem  $\text{As}_2\text{Te}_3$  sehr ähnlich.

Nr.	Gefunden		Berechnet		
	Sb	Te	%Sb	%Te	Sb : Te
1	0·0390	0·0614	38·59	61·41	2 : 2·97
2	0·0593	0·0948	38·48	61·52	2 : 3·014
Mittelwert.....			38·53	61·47	2 : 2·992
Berechnet für $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .....			38·59	61·41	

Z. phys. Chem. 30 (1908).

IX, 728 (1907) und O. Gaby u. Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 681.

Rep. trav. chim. 41, 592 (1922).

43 (1924), 612.

## Zusammenfassung.

1. Es wurden die bisher bekannten, doch nicht näher untersuchten Telluride des Pd, Cu(I), Pb, Bi, Ni, Co, As, dargestellt und auf ihre Eigenschaften geprüft.
2. Es wurden die auf nassem Wege noch nicht erhaltenen Telluride des Hg (II), Au (III), Fe (II), Sn (II), Sn (IV), Sb (III), Tl (I), Pt (IV) dargestellt.
3. Es wurde die Einwirkung des Tellurwasserstoffes auf Metallsalzlösungen untersucht und neben der Ähnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff die große Reduktionsfähigkeit nachgewiesen.
4. Es wurde die Farbenvertiefung der Metallverbindungen vom Sulfid über das Selenid zum Tellurid gezeigt.
5. Die Beobachtungen über die Natriumtellurid- und Polytelluridlösungen, sowie über die wäßrige Lösung von Tellurwasserstoff stimmen mit den Angaben in den chemischen Handbüchern überein, hingegen nicht die Eigenschaften der alkoholischen Lösung. Sie ist ebenso empfindlich gegen Luftsauerstoff und unterliegt der Selbstzersetzung wie die wäßrige.

Berechnung		Berechnung	
Te	Te <sub>2</sub>	Te	Te <sub>2</sub>
1. 0.0010	0.0020	1. 0.0010	0.0020
2. 0.0010	0.0020	2. 0.0010	0.0020
3. 0.0010	0.0020	3. 0.0010	0.0020
4. 0.0010	0.0020	4. 0.0010	0.0020
5. 0.0010	0.0020	5. 0.0010	0.0020
6. 0.0010	0.0020	6. 0.0010	0.0020
7. 0.0010	0.0020	7. 0.0010	0.0020
8. 0.0010	0.0020	8. 0.0010	0.0020
9. 0.0010	0.0020	9. 0.0010	0.0020
10. 0.0010	0.0020	10. 0.0010	0.0020

Ist in Schwefelammonium leicht löslich, desgleichen in kochender Alkalihydroxyd-Lösung. Die Alkalihydroxyd-Lösung ist rot, wird aber an der Luft rasch schwarz. Die Alkalihydroxyd-Lösung ist rot, wird aber an der Luft rasch schwarz. Die Alkalihydroxyd-Lösung ist rot, wird aber an der Luft rasch schwarz.

## Arsen(III)-tellurid.

Aus schwach sauren Arsenchloridlösungen wird ein dunkelbrauner Niederschlag gefällt, der unbeständig ist und dann schwarz wird.



# Über die Veresterung der Fettsäuren in Glycerin

Von

Anton Kailan und Hans Raupenstrauch

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1924)

Bei der großen Verbreitung der Glycerinester der Fettsäuren in der Natur war es von besonderem Interesse zu erfahren, wie schnell die Veresterung dieser Säuren in Glycerin mit verschiedenen Mineralsäuren als Katalysatoren vor sich geht, wie die sogenannte direkte Esterbildung verläuft und welche Rolle dem Einfluß des Wassers, der ja bekanntlich bei Veresterungen von großer Bedeutung ist, in beiden Fällen zukommt.

Wertvolle Anhaltspunkte ergaben die Arbeiten von H. Goldschmidt und A. Thuesen über die Veresterungsgeschwindigkeit der Fettsäuren bis zur Laurinsäure in Methylalkohol,<sup>1</sup> von Goldschmidt über Veresterungen derselben Säuren in Äthylalkohol,<sup>2</sup> von A. Kailan über die Esterbildung der Benzoesäure in Glycerin<sup>3</sup> und von A. Kailan und R. Obogi über die Veresterungsgeschwindigkeit der norm. Buttersäure in Glycerin.<sup>4</sup>

Nun ist die Löslichkeit der Fettsäuren in Glycerin eine beschränkte. Es ließ sich wohl bei 25° eine zirka  $\frac{1}{3}$  norm. Kapronsäurelösung herstellen, dagegen nur mehr eine  $\frac{1}{40}$  norm. Kaprylsäurelösung, bei 183·5 von letzterer auch eine  $\frac{1}{20}$  norm., dagegen nur mehr eine  $\frac{1}{80}$  norm. Laurinsäurelösung, während die Löslichkeit der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure eine noch beträchtlich geringere ist.

Der Gedanke, vegetabilische Öle und Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel anzuwenden, erwies sich gleichfalls als unausführbar, da die Löslichkeit von Glycerin darin eine zu geringe ist.

Es konnten daher nur die Veresterungsgeschwindigkeiten bis zur Kaprylsäure gemessen werden. Da nun von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure die Veresterungsgeschwindigkeit in Glycerin, ebenso wie die in Äthylalkohol sich nicht mehr stark ändert, kann daraus der Schluß gezogen werden, daß dies ebenso wie für letzteren Alkohol auch für Glycerin noch bei weiterem Aufsteigen in der Fettsäurereihe gilt. Man vermag also auf die Weise die nicht direkt meßbare Veresterungsgeschwindigkeit der Palmitin- und Stearinsäure in Glycerin mit einiger Sicherheit zu erschließen.

<sup>1</sup> Z. Ph. Ch. LXXXI, 30 (1913).

<sup>2</sup> » » » LX, 728 (1907) (mit O. Udby) u. Z. f. Elektroch. 17 (1911), 684.

<sup>3</sup> Rec. trav. chim. 41, 592 (1922).

<sup>4</sup> » » » 43 (1924), 612.

Gemessen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten der norm. Butter-, *i*-Valerian-, norm. Valerian-, norm. Kapron- und der norm. Kaprylsäure mit Salzsäure, der norm. Valeriansäure auch mit Schwefelsäure als Katalysatoren in wasserarmem und bei der *i*-Valerian- und norm. Kapronsäure mit Salzsäure, bei der norm. Valeriansäure mit Salz- und Schwefelsäure auch in wasserreichem Glyzerin bei 25°.

Da nun im Gegensatz zur glyzerinischen Salzsäure der Titer der glyzerinischen Schwefelsäure verhältnismäßig rasch abnimmt, mußte auch eine Reihe von Messungen über die Veresterung der Schwefelsäure in wasserarmem und wasserreichem Glyzerin gemacht werden.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten ohne Katalysatoren wurden bei der *i*-Valerian-, norm. Valerian-, Kapron- und der Kaprylsäure bei 183·5° ermittelt, bei der ersten und letzten nur in ursprünglich absolutem Glyzerin, bei den beiden anderen auch in wasserhaltigem.

Das verwendete Glyzerin war aus dem käuflichen »chemisch-reinen« durch doppelte Vakuumdestillation erhalten worden und praktisch säurefrei. Es wurde für die Versuche nur die Mittelfraktion benützt, die bei 12 mm Druck einen Siedepunkt von 175° zeigte und eine Dichte  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.25807$  ergab. Sowohl Siedepunkt als auch Dichte stimmen gut überein mit den Werten, die A. Kailan aus mit sehr großen Glyzerinmengen angestellten Versuchen<sup>1</sup> abgeleitet hat. Nach der dort mitgeteilten Formel für die Temperaturabhängigkeit der Dichte von absolutem Glyzerin erhält man  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.25781$ .

Die Daten der verwendeten Fettsäuren (reinste synthetische Kahlbaum'sche Präparate) nach erfolgter Rektifikation, beziehungsweise Umkrystallisierung aus Alkohol (Kaprylsäure) waren folgende:

Buttersäure: Sie war das von A. Kailan und R. Obogi benützte Präparat.<sup>2</sup>

*i*-Valeriansäure: Siedepunkt 173·5 (745 mm);  $\alpha_D = +2.90$ . Sie enthielt demnach 17·20% *d*-Methyläthylsigssäure ( $\alpha_D = 17.85$ ). 0.1450 g erforderten zur Neutralisation 30.80 cm<sup>3</sup> 0.04607 norm. Natronlauge (berechnet 30.83 cm<sup>3</sup>).

Valeriansäure: Siedepunkt 184·5° (743 mm); 0.1268 g benötigen zur Neutralisation 38.91 cm<sup>3</sup> 0.03204 norm. Natronlauge (berechnet 38.77 cm<sup>3</sup>).

Kapronsäure: Siedepunkt 201·5° (750 mm); 0.2040 g benötigen zur Neutralisation 28.30 cm<sup>3</sup> 0.06211 norm. Barytlauge (berechnet 28.28 cm<sup>3</sup>).

Kaprylsäure: Schmelzpunkt 16°; 0.2040 g erfordern zur Neutralisation 22.57 cm<sup>3</sup> 0.06211 Barytlauge (berechnet 22.79 cm<sup>3</sup>). Diese Titration wurde in neutralisiertem Alkohol ausgeführt.

Die Titrationen bei den Versuchen wurden mit Baryt- oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ausgeführt. Die Ziffern bei den Tabellennummern zeigen an, welche der folgenden Laugen für den betreffenden Versuch benützt wurde:

<sup>1</sup> Z. Anal. Chem. 51, 81 (1911).

<sup>2</sup> L. c.



I: 0.04607 norm. Natronlauge

II: 0.04288 &gt; Barytlauge

III: 0.06211 &gt; "

IV: 0.06198 &gt; Natronlauge

V: 0.03204 &gt; "

VI: 0.04926 &gt; "

## I. Die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure.

## 1. bei 25°.

Die glyzerinische Salzsäure wurde durch halbstündiges Einleiten von mit Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoffgas in absolutes, eisgekühltes Glycerin in etwa 0.6 norm. Konzentration erhalten. Der Titer einer solchen Säure war bei Zimmertemperatur nach zwei Wochen unverändert, während der Titer einer zirka 0.6 norm. Lösung von Valeriansäure in Glycerin schon nach 5 bis 6 Tagen um ungefähr 3% abnimmt. Daher wurden die Fettsäurelösungen immer am Tage des Versuches selbst (höchstens 0.5 norm.) hergestellt. Diese Säurelösungen wurden im Thermostaten auf 25° vorgewärmt, sodann in benötigter Menge in gedämpfte, mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehene, weithalsige Kölbchen eingewogen und im gewünschten Verhältnis mit absolutem Glycerin verdünnt. Bei den Versuchen in wasserhaltigem Glycerin wurde die berechnete Wassermenge zugewogen. Nach erfolgter Einwage wurde mit einem gebogenen Glasstabe gut durchgerührt, die zur Kontrolltitration erforderliche Menge herausgewogen, der Kolben in den Thermostaten gebracht und die Probe rasch titriert. Zur Erleichterung der Durchmischung wurde bei den späteren Versuchen die Einwage in einem weiten eproutettenartigen, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Wägerohr ausgeführt. Das Reaktionsvolumen wurde aus den von A. Kailan und R. Obogi für 0.15 norm. glyzerinische Buttersäure mit  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.258$  und für 0.2 norm. glyzerinische Salzsäure mit

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.259$  gefundenen Dichten ermittelt, wobei angenommen wurde, daß sich die Dichte linear mit dem Säuregehalt ändert. Bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glycerin wurde der Prozentgehalt an Wasser bestimmt und die Dichte  $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$  des verwendeten

Glycerins aus dem in den Tabellen von Landolt-Börnstein (5. Aufl., p. 459) angegebenen Ausdehnungskoeffizienten und den von Gerlach angegebenen Dichten wässriger Glycerinlösungen bei 15°<sup>1</sup> ermittelt. Die bei den Kontrollbestimmungen erhaltenen Werte geben hinlängliche Übereinstimmung mit dem berechneten Säuretiter, wenn man die Veresterung in Betracht zieht, die vom Moment des

<sup>1</sup> Z. f. Anal. Chem., 24, 110.  $21.0 = m_A \cdot 0.020 \cdot 0 = m_W$

Einwägens der glyzerinischen Salzsäure bis zum Ausgießen der gewogenen Proben in Wasser — der praktischen Beendigung der Reaktion — vor sich geht.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde ein Versuch mit norm. Buttersäure ausgeführt und  $K/C = 1.60$  gefunden, gegenüber dem von A. Kailan und R. Obogi ermittelten  $K/C = 1.59$ .

In den folgenden Tabellen finden sich unter  $t$  die Zeiten in Stunden angegeben, die vom Augenblick, da die Hälfte der zuzusetzenden glyzerinischen Salzsäure zur Fettsäurelösung geflossen war, bis zum Ausgießen der betreffenden Probe in Wasser vergangen waren. Dabei wurde die Zeit von der Entnahme aus dem Thermostaten, der auf  $25^\circ$  eingestellt war, bis zum Ausgießen in Wasser — etwa 4 bis 6 Minuten wegen der vorzunehmenden Wägung — bei einer Zimmertemperatur von  $15^\circ$  halb, bei höherer Temperatur mit einem entsprechend größeren Bruchteil in Rechnung gestellt. Unter  $c$ ,  $a$ ,  $a-x$  sind die  $\text{cm}^3$  Lauge angeführt, die ursprünglich, beziehungsweise nach  $t$  Stunden zur Neutralisierung der in 5 g Gemisch enthaltenen Salz-, beziehungsweise Fettsäure erforderlich waren.  $C$ ,  $A$ ,  $X$ ,  $w_0$  sind die Konzentrationen der Salzsäure, der Fettsäure, des Esters und des ursprünglich vorhandenen Wassers in Molen pro Liter bei  $25^\circ$ ; die Konzentration des zur Zeit  $t$  seit Versuchsbeginn im Mittel vorhanden gewesenen Wassers, die sogenannte mittlere Wasserkonzentration  $w$  wurde gleich  $w_0 + X/2$  gesetzt; unter  $k$  finden sich die für Brigg'sche Logarithmen geltenden monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten, unter  $k_m$  die mit Berücksichtigung des Gewichtes  $p$  einer jeden Einzelbestimmung gefundenen Mittelwerte der  $k$ . Dieses  $p$  ist proportional  $t^2 (a-x)^2$ , wenn die Zeitbestimmungen als fehlerfrei angenommen werden, was bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit allerdings nicht mehr streng richtig ist, und die Titrationsfehler im ganzen Verlauf des gleichen Versuches als gleich groß. In gleicher Weise wie die  $k_m$  aus den  $k$  sind die  $w_m$  aus den einzelnen  $w$  berechnet. Die  $k$  ber. sind nach den für die jeweilig veresterte Fettsäure geltenden, später mitzuteilenden Formeln berechnet.

## A.

## Buttersäure.

Tabelle 1 (II).

$$a = 8.64, A = 0.0933, c = 6.98, C = 0.0754, w_0 = 0.$$

$t$	$a-x$	$k$
0.10	8.56	
1.02	6.44	0.125
1.85	5.12	0.123
2.59	4.22	0.120
3.36	3.39	0.121
4.27	2.68	0.119

$$w_m = 0.025, k_m = 0.121, k_m/c = 1.60.$$



*i*-Valeriansäure.

## a) Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 2 (I).

$$a = 9.20, A = 0.1066, c = 2.81, \\ C = 0.0326, w_0 = 0.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
0.12	9.18	.
1.36	8.83	0.0131
5.91	7.74	0.0127
22.90	4.71	0.0127
29.58	3.90	0.0126
64.83	1.53	0.0120

$$k_m = 0.0125, k_m/C = 0.384, \\ w_m = 0.032; k_{ber.} = 0.0125.$$

Tabelle 3 (I).

$$a = 9.38, A = 0.1089, c = 6.88, \\ C = 0.0799, w_0 = 6.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
0.15	9.40	.
1.50	8.39	0.0323
4.35	6.87	0.0311
5.19	6.46	0.0312
6.60	5.86	0.0310
11.71	4.20	0.0298
24.14	1.77	0.0300

$$k_m = 0.0305, k_m/C = 0.382, \\ w_m = 0.028; k_{ber.} = 0.0306.$$

Tabelle 4 (III).<sup>1</sup>

$$a = 6.10, A = 0.0955, c = 5.32, \\ C = 0.0833, w_0 = 0.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
0.10	6.07	.
1.85	5.29	0.0334
3.03	4.87	0.0323
8.25	3.34	0.0317
11.06	2.70	0.0320
22.28	1.20	0.0317

$$k_m = 0.0319, k_m/C = 0.383, \\ w_m = 0.026; k_{ber.} = 0.0320.$$

Tabelle 5 (I).

$$a = 8.50, A = 0.0988, c = 13.68, \\ w_0 = 0, C = 0.1590.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
0.17	8.52	.
0.45	7.95	0.0646
1.47	6.86	0.0633
3.22	5.37	0.0619
4.38	4.56	0.0618
7.91	2.86	0.0598

$$k_m = 0.0612, k_m/C = 0.385, \\ w_m = 0.024; k_{ber.} = 0.0612.$$

Tabelle 6 (I).

$$a = 8.55, A = 0.0995, c = 28.62, C = 0.3331, w_0 = 0.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
0.20	8.54	.
0.46	7.40	0.136
0.81	6.69	0.132
1.16	6.05	0.130
2.04	4.58	0.133
3.36	3.25	0.125
21.58	0.06	.

$$k_m = 0.129, k_m/C = 0.388, w_m = 0.023; \\ k_{ber.} = 0.128.$$

<sup>1</sup> Die bei Versuch 4 verwendete *i*-Valeriansäure war anderer Herkunft als bei den übrigen Versuchen, zeigte aber trotzdem dieselben Konstanten; 0.2010 g dieser Säure verbrauchen zur Neutralisation 31.80 cm<sup>3</sup> 0.06211 norm. Barytlauge (berechnet 31.70 cm<sup>3</sup>).

## b) Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 7 (II).

$a=9.29, A=0.1001, c=7.99,$   
 $C=0.0861, w_0=0.653.$

$t$	$a-x$	$k$
0.13	9.32	.
4.77	7.40	0.0207
6.79	7.00	0.0181
8.83	6.30	0.0191
22.85	3.21	0.0202
26.71	2.65	0.0204

$k_m=0.0199, k_m/C=0.231,$   
 $w_m=0.680; k_{ber.}=0.203.$

Tabelle 8 (II).

$a=9.51, A=0.1026, c=14.88,$   
 $C=0.1606, w_0=0.704.$

$t$	$a-x$	$k$
0.07	9.48	.
2.50	7.65	0.0378
4.86	6.25	0.0375
8.60	4.58	0.0369
12.83	3.17	0.0372
24.01	1.30	0.0360

$k_m=0.0370, k_m/C=0.231,$   
 $w_m=0.733; k_{ber.}=0.0366.$

Tabelle 9 (II).

$a=9.36, A=0.1012, c=30.78,$   
 $c=0.3327, w_0=0.696.$

$t$	$a-x$	$k$
0.15	9.18	.
2.27	6.16	0.0800
3.24	5.22	0.0783
5.54	3.61	0.0747
6.90	2.80	0.0760
8.96	1.87	0.0781
47.50	-0.08	.

$k_m=0.0770, k_m/C=0.231,$   
 $w_m=0.726; k_{ber.}=0.0762.$

Tabelle 10 (II).

$a=9.21, A=0.0991, c=7.71,$   
 $c=0.0830, w_0=1.300.$

$t$	$a-x$	$k$
0.12	9.19	.
3.71	8.20	0.0136
8.32	7.13	0.0134
9.76	6.80	0.0135
22.88	4.57	0.0133
28.18	3.86	0.0134

$k_m=0.0134, k_m/C=0.162,$   
 $w_m=1.323; k_{ber.}=0.0138.$

Tabelle 11 (II).

$a=9.40, A=0.1013, c=14.83,$   
 $C=0.1598, w_0=1.414.$

$t$	$a-x$	$k$
0.08	9.35	.
3.57	7.60	0.0259
4.90	6.94	0.0269
6.87	6.26	0.0257
8.48	5.57	0.0268
23.92	2.32	0.0254

$k_m=0.0260, k_m/C=0.163,$   
 $w_m=1.438; k_{ber.}=0.0251.$

Tabelle 12 (II).

$a=9.41, A=0.1015, c=31.00,$   
 $C=0.3344, w_0=1.335.$

$t$	$a-x$	$k$
0.20	9.34	.
0.79	8.52	0.0546
3.30	6.17	0.0556
4.71	5.24	0.0540
7.69	3.68	0.0530
10.23	2.67	0.0535
72.20	0.10	.

$k_m=0.0538, k_m/C=0.161,$   
 $w_m=1.364; k_{ber.}=0.0545.$



Ordnet man die Versuche mit gleichem Wassergehalt nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich folgende Übersicht:

$$w_0 = 0.$$

Versuch	2	3	4	5	6
$C$ .....	0·0326	0·0799	0·0833	0·1590	0·3331
$w_m$ .....	0·032	0·028	0·026	0·024	0·023
$km/C$ .....	0·384	0·382	0·383	0·385	0·388

Mittel: 0·027, 0·384.

$$w_0 = 0·653—0·704.$$

Versuch	7	8	9
$C$ .....	0·0861	0·1606	0·3327
$w_m$ .....	0·680	0·733	0·726
$km/C$ .....	0·231	0·231	0·231

Mittel: 0·713, 0·231.

$$w_0 = 1·300—1·414.$$

Versuch	10	11	12
$C$ .....	0·0830	0·1598	0·3344
$w_m$ .....	1·323	1·438	1·364
$km/C$ .....	0·162	0·163	0·161

Mittel: 1·375, 0·162.

### c) Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Glyzerins.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der *i*-Valeriansäure vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration läßt sich für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$k = \frac{C}{2·544 + 2·155w + 0·4126w^{3/2}}$$

Die Formel wurde aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung abgeleitet und gilt somit für  $w = 0·02—1·4$  und  $C = 0·08—0·33$ .

# Norm. Valeriansäure.

## a) Versuche in absolutem Glyzerin.

Tabelle 13 (IV).

$$a=6.38, A=0.0998, c=10.61, C=0.1659, w_0=0.$$

$t$	$a-x$	$k$
0.05	6.19	.
0.37	5.04	0.277
0.58	4.45	0.270
0.83	3.80	0.271
1.19	3.07	0.267
1.80	2.17	0.260
2.55	1.42	0.256

$$k_m=0.265, k_m/C=1.59, w_m=0.027.$$

## b) Versuche in wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 14 (IV).

Tabelle 15 (IV).

$$a=6.42, A=0.1002, c=10.73, a=6.45, A=0.1005, c=10.71, C=0.1674, w_0=0.663, C=0.1668, w_0=1.326.$$

$t$	$a-x$	$k$	$t$	$a-x$	$k$
0.10	6.24	.	0.10	6.35	.
0.56	5.20	0.163	0.98	5.00	0.113
1.00	4.46	0.158	2.75	3.19	0.111
1.45	3.76	0.160	3.14	2.87	0.112
2.26	2.85	0.156	3.73	2.51	0.110
3.23	2.01	0.156	5.13	1.78	0.109

$$k_m=0.158, k_m/C=0.941, k_m=0.111, k_m/C=0.663, w_m=0.688, w_m=1.355.$$

Ordnet man die Versuche 13 bis 15 nach steigendem Wassergehalt, so erhält man:

$$w_m=0.027-1.355.$$

Versuch	13	14	15
$w_m$ .....	0.027	0.688	1.355
$C$ .....	0.1659	0.1674	0.1668
$k_m/C$ .....	1.59	0.941	0.663



## c) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt.

Analog zu der bei der *i*-Valeriansäure aufgestellten Formel erhält man für die norm. Valeriansäure:

$$k = \frac{C}{0.6115 + 0.6408w + 0.01804w^{3/2}}$$

Diese Formel wurde aus den drei obigen Versuchen abgeleitet und gilt für  $w = 0.027 - 1.355$ .

## D.

## Kapronsäure.

## a) Versuche in absolutem Glycerin.

Tabelle 16 (III).

$a = 6.40$ ,  $A = 0.1001$ ,  $c = 5.67$ ,  $C = 0.0887$ ,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a-x$	$k$
0.02	6.33	.
0.63	5.20	0.143
2.17	3.11	0.144
2.52	2.79	0.143
3.75	1.86	0.143
4.39	1.54	0.141

$k_m = 0.143$ ,  $k_m/C = 1.61$ ,  
 $w_m = 0.031$ ;  $k_{ber.} = 0.143$ .

Tabelle 17 (III).

$a = 6.45$ ,  $A = 0.1009$ ,  $c = 10.71$ ,  
 $C = 0.1674$ ,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a-x$	$k$
0.03	6.33	.
0.37	5.10	0.276
0.57	4.50	0.274
1.10	3.24	0.272
2.31	1.65	0.256
3.43	0.86	0.255

$k_m = 0.267$ ,  $k_m/C = 1.59$ ,  
 $w_m = 0.030$ ;  $k_{ber.} = 0.270$ .

Tabelle 18 (III).

$a = 6.44$ ,  $A = 0.1007$ ,  $c = 21.48$ ,  $C = 0.3357$ ,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a-x$	$k$
0.10	6.17	.
0.52	3.25	0.571
0.59	2.99	0.565
0.93	2.02	0.542
1.28	1.35	0.530
67.00	-0.08	.

$k_m = 0.551$ ,  $k_m/C = 1.64$ ,  $w_m = 0.032$ ;  
 $k_{ber.} = 0.542$ .

## b) Versuche in wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 19 (III).

$a=6.51, A=0.1016, c=5.31,$   
 $C=0.0829, w_0=0.667.$

$t$	$a-x$	$k$
0.08	6.38	.
1.35	5.09	0.0792
2.53	4.16	0.0769
3.53	3.53	0.0753
3.92	3.28	0.0759
5.55	2.50	0.0749

$k_m=0.0761, k_m/C=0.917,$   
 $w_m=0.691; k_{ber.}=0.0776.$

Tabelle 20 (III).

$a=6.48, A=0.1013, c=10.72,$   
 $C=0.1676, w_0=0.662.$

$t$	$a-x$	$k$
0.05	6.30	.
0.29	5.80	0.166
1.28	4.01	0.163
1.53	3.66	0.162
2.24	2.88	0.157
2.77	2.35	0.159

$k_m=0.161, k_m/C=0.958,$   
 $w_m=0.687; k_{ber.}=0.157.$

Tabelle 21 (III).

$a=6.53, A=0.1022, c=21.15,$   
 $C=0.3310, w_0=0.658.$

$t$	$a-x$	$k$
0.10	6.22	.
0.31	5.20	0.319
0.56	4.32	0.320
0.91	3.40	0.311
1.24	2.70	0.309
1.83	1.80	0.306

$k_m=0.311, k_m/C=0.938,$   
 $w_m=0.685; k_{ber.}=0.311.$

Tabelle 22 (III).

$a=6.41, A=0.0999, c=5.30,$   
 $C=0.0826, w_0=1.359.$

$t$	$a-x$	$k$
0.12	6.43	.
1.65	5.13	0.0586
3.62	3.99	0.0569
4.60	3.46	0.0582
5.28	3.27	0.0554
7.95	2.30	0.0560

$k_m=0.0566, k_m/C=0.685,$   
 $w_m=1.383; k_{ber.}=0.0562.$

Tabelle 23 (III).

$a=6.43, A=0.1004, c=10.77,$   
 $C=0.1681, w_0=1.321.$

$t$	$a-x$	$k$
0.10	6.25	.
0.41	5.75	0.118
1.30	4.50	0.119
1.78	4.01	0.115
2.93	3.02	0.112
3.93	2.29	0.114

$k_m=0.116, k_m/C=0.689,$   
 $w_m=1.346; k_{ber.}=0.116.$

Tabelle 24 (III).

$a=6.44, A=0.1006, c=21.48,$   
 $C=0.3357, w_0=1.347.$

$t$	$a-x$	$k$
0.12	6.20	.
0.51	4.92	0.229
0.82	4.15	0.233
1.12	3.57	0.229
1.42	3.10	0.224
1.85	2.45	0.227

$k_m=0.228, k_m/C=0.678,$   
 $w_m=1.380; k_{ber.}=0.229.$



Eine Zusammenstellung der Versuche mit verschiedenen Salzsäurekonzentrationen bei gleichen Wassergehalten ergibt:

$$w_0 = 0.$$

Versuch	16	17	18
$C$ .....	0.0887	0.1674	0.3370
$w_m$ .....	0.031	0.030	0.032
$km/C$ .....	1.61	1.60	1.63

Mittel: 0.031, 1.61.

$$w_0 = 0.658 - 0.667.$$

Versuch	19	20	21
$C$ .....	0.0829	0.1676	0.3310
$w_m$ .....	0.691	0.687	0.685
$km/C$ .....	0.917	0.958	0.938

Mittel: 0.688, 0.938.

$$w_0 = 1.321 - 1.359.$$

Versuch	22	23	24
$C$ .....	0.0826	0.1681	0.3357
$w_m$ .....	1.383	1.346	1.380
$km/C$ .....	0.685	0.689	0.678

Mittel: 1.369, 0.684.

### c) Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt.

Analog wie bei den früheren Säuren erhält man für die Kapronsäure:

$$k = \frac{C}{0.5970 + 0.8035w - 0.1467w^2}.$$

Diese Formel wurde aus den Mittelwerten obiger Zusammenstellung abgeleitet und gilt für  $w = 0.03 - 1.4$  und  $C = 0.08 - 0.34$ .

## E.

## Kaprylsäure.

Tabelle 25 (III).<sup>1</sup>

$$a = 3.18, A = 0.0249, c = 10.46, C = 0.0818, w_0 = 0.$$

$t$	$a-x$	$k$
0.07	3.15	.
1.40	2.05	0.136
2.09	1.67	0.134
2.89	1.32	0.132

$k_m = 0.133, k_m/C = 1.63, w_m = 0.031.$

## 2. bei 35°.

Es wurde ein Versuch mit norm. Valeriansäure bei 35° angesetzt, um den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei 25°.

Die zur Ermittlung des Reaktionsvolumens erforderliche Dichte des Glyzerins  $d_{35^\circ}^{4^\circ}$  wurde mit dem in Landolt-Börnstein's Tabellen (5. Aufl., p. 459) angegebenen Ausdehnungskoeffizienten zu 1.2515 extrapoliert.

Tabelle 26 (VI).

$$a = 8.44, A = 0.1040, c = 7.83, C = 0.0965, w_0 = 0.$$

$t$	$a-x$	$k$
0.05	8.03	.
0.21	6.82	0.441
0.67	4.37	0.427
0.93	3.44	0.419
1.06	3.02	0.421
1.89	1.48	0.400

$$k_m = 0.416, k_m/C = 4.31, w_m = 0.033.$$

Es wird somit  $\frac{k_m}{C} = 4.31$  gefunden gegenüber 1.58 beim gleichen Wassergehalte bei 25°. Eine Temperaturerhöhung um 10° erhöht also die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.7fache.

Man erkennt, daß die Veresterungsgeschwindigkeit in allen Versuchen der Gesamtchlorwasserstoffkonzentration proportional ist, was mit den bisherigen Erfahrungen über Veresterungen in Glyzerin

<sup>1</sup> Die  $\frac{1}{40}$  norm. glyzerinische Kaprylsäurelösung wurde nach 24stündigem Stehen im Thermostaten erhalten. Die einzelnen Proben wurden zur Vermeidung des Ausfallens der Kaprylsäure in neutralisiertem Alkohol titriert. Die  $a$  und  $c$  beziehen sich hier auf 10 g des Reaktionsgemisches.



übereinstimmt. Dagegen wachsen bekanntlich bei der mit Salz- oder Schwefelsäure katalysierten Veresterung in Äthylalkohol bei größerem Wasserzusatz die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten rascher als die Katalysatorkonzentrationen.

In den einzelnen Versuchsreihen sieht man bei den Messungen in absolutem Glyzerin das bekannte schwache Absinken der monomolekularen Konstanten, das vom verzögernden Einfluß des während der Reaktion entstandenen Wassers herrührt.<sup>1</sup> Dieser Gang ist bei den Versuchen in Glyzerin, das  $\frac{2}{3}$  Mole Wasser enthält, geringer, da das bei der Veresterung entstandene Wasser gegenüber dem ursprünglich vorhandenen fast gar nicht in Betracht kommt. In Glyzerin mit  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser ist überhaupt kein Gang mehr vorhanden.

Die Reaktion ist eine praktisch vollständige, sowohl in absolutem als auch in wasserreichem Glyzerin, wenigstens bis zu  $w = 1.4$ , wie man aus den Endwerten der Tabellen 6, 9 und 12 ersehen kann.

Da die  $k$  den Gesamtsalzsäurekonzentrationen innerhalb der verwendeten  $w$  und  $C$  proportional sind, konnte deren Abhängigkeit vom Wassergehalt bei der *i*-Valerian-, *n*-Valerian- und Kapronsäure, welche Säuren auch in wasserreichem Glyzerin verestert wurden — für  $t$  in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und  $25^\circ$  —, nach der

Formel  $k = \frac{C}{\alpha + \beta w + \gamma w^{3/2}}$  ausgedrückt werden. Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein.

Ordnet man die  $k/C$  nach wachsender Kohlenstoffatomzahl der untersuchten Fettsäuren, so erhält man folgende Übersicht, worin die eingeklammerten Werte das Verhältnis des jeweiligen  $k/C$ , auf das bei dem kleinsten  $w_m$  erhaltene als Einheit bezogen, angeben:

$w_m$	Buttersäure <sup>2</sup>	<i>i</i> -Valerian- säure	Valeriansäure	Kapronsäure	Kapryl- säure	$k/C_{\text{ber.}}$
0.031	1.60 (1.000)	0.383 (1.000)	1.58 (1.000)	1.61 (1.000)	1.63	1.60
0.688	0.953 (0.596)	0.235 (0.613)	0.941 (0.596)	0.938 (0.583)	.	0.946
1.369	0.656 (0.410)	0.162 (0.424)	0.660 (0.423)	0.684 (0.415)	.	0.668

<sup>1</sup> Bei der *i*-Valeriansäure, die aus einem Gemenge von 83% *i*-Valeriansäure und 17% Methyläthylelessigsäure bestand, könnte ein absteigender Gang der  $k$ -Werte auch durch eine ungleiche Veresterungsgeschwindigkeit dieser beiden Säuren hervorgerufen werden. Doch ist ein großer diesbezüglicher Unterschied jedenfalls nicht vorhanden, sonst müßte der absteigende Gang stärker hervortreten als bei den reinen Säuren und auch noch in wasserreichem Glyzerin deutlich vorhanden sein. Es muß also auch bei der *i*-Valeriansäure das Absinken der Konstanten praktisch nur auf den Wassereinfluß zurückgeführt werden.

<sup>2</sup> Die für die Buttersäure angegebenen  $k/C$  sind nach der von A. Kailan und R. Obogi für die Buttersäure aufgestellten Formel für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt ermittelt.

Während die *i*-Valeriansäure viermal langsamer verestert, ist, wie man sieht, für die normalen Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure die Veresterungsgeschwindigkeit innerhalb der möglichen Versuchsfehler die gleiche. Man kann daher ihre *k*-Werte auch durch eine gemeinsame Intrapolationsformel ausdrücken, für diese findet man  $k = \frac{C}{0.6032 + 0.6787w - 0.2173w^{3/2}}$ . Sie gilt für  $c = 0.08 - 0.34$  und  $w = 0.01 - 1.4$ ; für  $w = 5.59$  würde die Formel jedenfalls unbrauchbar, da sie von da ab für wachsende  $w$  steigende *k*-Werte liefern würde. Die nach dieser Formel ermittelten *k/C* sind in der obigen Zusammenstellung unter *k/C* berechnet angeführt. Man erkennt die befriedigende Übereinstimmung.

Goldschmidt,<sup>1</sup> beziehungsweise Goldschmidt und Thuesen<sup>2</sup> fanden in Äthylalkohol für die norm. Valeriansäure mit 0.1 norm. Salzsäure als Katalysator ein für  $w = 0$  extrapoliertes  $k = 0.776$ , für die *i*-Valeriansäure  $k = 0.16$ , in Methylalkohol mit 0.05 norm. Salzsäure für erstere Säure  $k = 2.24$  (Mittel aus den Werten der dort untersuchten norm. Fettsäuren), für letztere  $k = 0.58$ ; die norm. Valeriansäure wird also in Äthylalkohol 4.85mal, in Methylalkohol 3.86mal und in Glyzerin nach Obigem 4.14mal rascher verestert als die *i*-Valeriansäure. Genannte Forscher fanden in Methyl- und Äthylalkohol von der Butter- bis zur Laurinsäure dieselben Konstanten, was auch für Isobutylalkohol gilt. Diese Regelmäßigkeit wurde nunmehr auch für Glyzerin bis zur Kaprylsäure bestätigt und man kann den Schluß ziehen, daß die höheren normalen Fettsäuren, wenigstens bis zur Laurinsäure, mit Salzsäure als Katalysator in Glyzerin gleich rasch verestert werden wie die hier untersuchten.

Goldschmidt und seine Mitarbeiter stellten fest, daß die Veresterung der Fettsäuren in sehr wasserarmem Methylalkohol fast sechsmal rascher verläuft als in sehr wasserarmem Äthylalkohol.

A. Kailan und R. Obogi fanden anderseits, daß mit  $\frac{1}{6}$  norm. Salzsäure bei einem Wassergehalt von 0.043 Gewichtsprozenten die Buttersäure in Äthylalkohol 4.2mal rascher verestert wird als in Glyzerin. Die Veresterungsgeschwindigkeiten der norm. Fettsäuren mit etwa  $\frac{1}{6}$  norm. Salzsäure als Katalysator in nahezu absolutem Glyzerin, Äthyl- und Methylalkohol verhalten sich demnach ungefähr wie 1:4:24.

Der verzögernde Einfluß des Wassers bei der mit Salzsäure katalysierten Veresterung der Fettsäuren in Glyzerin ist, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, viel geringer als in Äthylalkohol. Dies haben A. Kailan und R. Obogi für die Buttersäure bereits gezeigt, bei der mit  $\frac{1}{6}$  norm. Salzsäure als Katalysator in Alkohol die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 1.94 Gewichtsprozenten Wasser 15.6%, in Glyzerin 41.5% der bei 0.043

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.



Gewichtsprozenten Wasser gefundenen betragen. Für die hier untersuchten Fettsäuren ergeben sich ganz ähnliche Verhältniszahlen.

## II. Das Verhalten der Schwefelsäure bei der Esterbildung.

Da bei Veresterungen häufig Schwefelsäure als Katalysator benutzt wird, war es von Interesse, deren Wirksamkeit in wasserreichem und wasserarmem Glycerin mit der der Salzsäure zu vergleichen.

Die Versuche wurden mit der norm. Valeriansäure ausgeführt.

Da die Vorversuche ergaben, daß der Titer einer glyzerinischen Schwefelsäure ziemlich rasch abnimmt,<sup>1</sup> mußten auch über die Selbstveresterung der Schwefelsäure Messungen ausgeführt werden. Es war auch interessant, einen Vergleich mit dem Verhalten der Schwefelsäure in Äthylalkohol zu ziehen.<sup>2</sup>

### 1. Glycerinschwefelsäurebildung.

Die glyzerinische Schwefelsäure wurde in der Weise bereitet, daß man konzentrierte Schwefelsäure unter Eiskühlung und beständigem Umrühren zu Glycerin zutropfen ließ. Sie wurde vor jedem Versuch in der benötigten Konzentration bereitet, in den Thermostaten gebracht, titriert und in gewünschter Menge zur ebenfalls auf 25° vorgewärmten glyzerinischen Valeriansäurelösung eingewogen, worauf gut durchgemischt wurde. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe wie bei den Versuchen mit Salzsäure. Die verwendete Schwefelsäure enthielt 93·71 Gewichtsprocente Schwefelsäure. Die Dichte für eine 0·3172 norm. glyzerinische Schwefelsäure wurde  $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1·2644$  gefunden. Die Titrationen wurden mit Natronlauge und Phenolphthalein ausgeführt.

In den Tabellen bedeuten  $C$  die Konzentrationen der Schwefelsäure in Äquivalenten,  $c$  den Verbrauch an Lauge in  $cm^3$  für 5 g des Gemisches bei Reaktionsbeginn,  $c-z$  den nach  $t$  Stunden gemessenen Titer,  $c-2z$  die Konzentration der Schwefelsäure in  $cm^3$  verbrauchter Lauge,  $C-X$  in Äquivalenten und  $X/2$  die Konzentration des Reaktionsproduktes in Molen pro Liter für die Zeit  $t$ ;

$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}$ ,  $k_{1/2} = \frac{2}{t} \left( \frac{1}{\sqrt{C-X}} - \frac{1}{\sqrt{C}} \right)$ , die von A. Kailan unter

der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse für die Selbstveresterung einer schwachen Säure berechnete »sesquimolekulare« Konstante,<sup>3</sup>

$k_2 = \frac{1}{t \cdot C} \cdot \frac{X}{C-X}$  der Geschwindigkeitskoeffizient für bimolekulare Reaktionen, wobei  $X = 2Z$ ;<sup>4</sup>  $w_0$  bedeutet die Summe des ursprünglich

<sup>1</sup> Eine 0·1805 norm. glyzerinische Schwefelsäure wird nach 16 Stunden bei 25° nur mehr 0·1727 norm. gefunden (Verbrauch für je 1 g 2·31  $cm^3$ , beziehungsweise 2·21  $cm^3$  0·06198 norm. Natronlauge).

<sup>2</sup> Sitz. b. Akad. Wiss. Wien II b, 117, 775 (1908).

<sup>3</sup> » » » » » » » » 117, 513 (1908).

<sup>4</sup>  $Z$  bedeutet somit die Titerabnahme in Äquivalenten pro Liter.

zugewetzten und des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers,  $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$  gibt die Dichte des Reaktionsgemisches an. Die hier angeführten Mittel sind durchwegs arithmetische.

a) In absolutem Glyzerin.

Tabelle 27 (V).

$c = 10.75$ ,  $C = 0.0868$ ,  $w_0 = 0.016$ ,  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.260$ .

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
15.67	10.46	0.08213	0.00354	0.0121	0.0419
40.75	9.99	0.07454	0.00375	0.0132	0.0465
94.75	9.10	0.06016	0.00387	0.0144	0.0538
193.5	7.93	0.04127	0.00385	0.0158	0.0650
216.0	7.76	0.03851	0.00376	0.0158	0.0673
281.5	7.23	0.02996	0.00378	0.0169	0.0777
449.75	6.67	0.02092	0.00315	0.0160	0.0807
714.0	6.10	0.01171	0.00281	0.0164	0.1035
1457.0	5.65	0.00444	0.00204	0.0201	.

Mittel aus den ersten acht Bestimmungen: 0.00356, 0.0151, 0.0671.

$C_m = 0.0659$ ,  $w_m = 0.026$ .

Tabelle 28 (IV).

$c = 10.45$ ,  $C = 0.1635$ ,  $w^0 = 0.030$ ,  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.262$ .

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
16.17	10.01	0.1497	0.00543	0.0139	0.0349
41.5	9.25	0.1260	0.00629	0.0166	0.0439
93.5	8.34	0.0975	0.00484	0.0156	0.0443
194.0	7.11	0.0590	0.00515	0.0170	0.0559
215.75	6.88	0.0518	0.00532	0.0178	0.0611
281.75	6.42	0.0374	0.00523	0.0192	0.0732
713.5	5.52	0.00923	0.00403	0.0223	0.1433
1458	5.40	0.00548	0.00233	0.0152	.

Mittel aus den ersten sechs Bestimmungen: 0.00538, 0.0167, 0.0522.

$C_m = 0.1252$ ,  $w_m = 0.049$ .



Tabelle 29 (IV).

$$c = 21.02, C = 0.3294, w_0 = 0.060 \quad d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.264.$$

$t$	$c-z$	$c-2z$	$C-X$	$X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
16.67	19.40	17.78	0.2786	0.0508	0.0100	0.0184	0.0332
42.41	17.84	14.66	0.2297	0.0997	0.00850	0.0163	0.0311
94.42	15.42	9.82	0.1539	0.1755	0.00806	0.0171	0.0367
194.67	13.02	5.02	0.0787	0.2507	0.00754	0.0187	0.0497
215.92	12.66	4.30	0.0674	0.2620	0.00735	0.0195	0.0547
285.67	11.93	2.84	0.0445	0.2849	0.00705	0.0212	0.0688
713.90	11.09	1.16	0.01818	0.3112	0.00407	0.0159	0.0729
1459	10.92	0.82	0.01285	0.3166	0.00223	0.0097	

Mittel aus den ersten sechs Bestimmungen: 0.00808, 0.0185, 0.0457.

$$C_m = 0.2358, w_m = 0.107.$$

b) In wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 30 (V).

$$c = 10.45, C = 0.0842, w_0 = 0.668 + 0.015, \quad d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.255.$$

$t$	$c-z$	$c-2z$	$C-X$	$X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
22.00	10.81	9.91	0.07976	0.00439	0.00243	0.00782	0.0297
74.75	9.87	9.29	0.07477	0.00938	0.00158	0.00562	0.0200
195.5	9.40	8.35	0.06720	0.01695	0.00115	0.00421	0.0153
698.5	7.97	5.49	0.04418	0.03997	0.00092	0.00375	0.0154
1437	6.76	3.07	0.02471	0.05944	0.00085	0.00406	0.0199

Mittel aus den letzten vier Bestimmungen: 0.00113, 0.00441, 0.0177.

$$C_m = 0.0685, w_m = 0.691.$$

Tabelle 31 (IV).

$$c = 10.73, C = 0.1669, w_0 = 0.658 + 0.031.$$

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
23.33	10.51	0.1602	0.00178	0.00437	0.0107
76.08	10.05	0.1458	0.00178	0.00447	0.0114
196.33	9.15	0.1178	0.00178	0.00474	0.0127
431.08	8.08	0.08452	0.00158	0.00460	0.0135
699.33	7.32	0.06086	0.00144	0.00459	0.0149
1438	6.42	0.03284	0.00113	0.00427	0.0170

Mittel aus den ersten fünf Bestimmungen: 0.00167, 0.00455, 0.0126.

$$C_m = 0.1404, w_m = 0.702.$$

Tabelle 32 (IV).

$$c = 21.55, C = 0.3354, w_0 = 0.652 + 0.061.$$

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
24.25	20.70	0.3090	0.00338	0.00594	0.0105
52.25	19.88	0.2834	0.00322	0.00578	0.0105
76.5	19.29	0.2651	0.00309	0.00562	0.0103
175.25	17.22	0.2006	0.00295	0.00578	0.0114
197.25	17.03	0.1947	0.00276	0.00547	0.0109
263.25	16.10	0.1658	0.00267	0.00554	0.0116
431.75	14.60	0.1191	0.00239	0.00543	0.0125
696.25	13.39	0.0814	0.00203	0.00511	0.0133
1440	12.54	0.0550	0.00126	0.00353	0.0106

Mittel aus den ersten acht Bestimmungen: 0.00281, 0.00558, 0.0114.

$$C_m = 0.2689, w_m = 0.746.$$

Tabelle 33 (V).

$$c = 10.32, C = 0.08286, w_0 = 1.328 + 0.015.$$

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
22.75	10.13	0.07981	0.00164	0.00580	0.0203
72.83	9.98	0.07742	0.000935	0.00330	0.0116
193.08	9.55	0.07051	0.000838	0.00303	0.0110
715.0	8.78	0.05814	0.000495	0.00188	0.0072
1434	7.72	0.04112	0.000488	0.00203	0.0085

Mittel: 0.00088, 0.00321, 0.0117.

$$C_m = 0.0741, w_m = 1.347.$$

Tabelle 34 (IV).

$$c = 10.93, C = 0.1698, w_0 = 1.336 + 0.031.$$

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
23.5	10.76	0.1645	0.00107	0.00332	0.00808
73.33	10.41	0.1539	0.00133	0.00333	0.00829
194.0	10.07	0.1430	0.000882	0.00224	0.00569
715.0	8.64	0.0986	0.000760	0.00232	0.00595
1435	7.64	0.0676	0.000647	0.00198	0.00621

Mittel: 0.00094, 0.00264, 0.00684.

$$C_m = 0.1477, w_m = 1.378.$$



Tabelle 35 (IV).

$$c = 21.27, C = 0.3304, w_0 = 1.268 + 0.061.$$

$t$	$c-z$	$C-X$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
24.42	20.84	0.3170	0.00169	0.00295	0.00524
49.5	20.44	0.3046	0.00164	0.00291	0.00518
74.25	20.01	0.2912	0.00170	0.00304	0.00549
194.25	18.53	0.2452	0.00154	0.00287	0.00541
429	16.77	0.1906	0.00128	0.00257	0.00518
697	15.31	0.1452	0.00118	0.00254	0.00554
1436	13.70	0.0952	0.00087	0.00209	0.00521

Mittel: 0.00143, 0.00271, 0.00532.

$$C_m 0.2787, w_m = 1.355.$$

Ordnet man die Versuche nach steigenden Schwefelsäurekonzentrationen, so erhält man folgende Übersicht:

$$w_m = 0.026 - 0.107.$$

$C_m$	$w_m$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
0.0659	0.026	0.00355	0.0150	0.0667
0.1252	0.049	0.00538	0.0167	0.0522
0.2358	0.107	0.00808	0.0185	0.0457

Mittel: 0.061, 0.0167.

$$w_m = 0.691 - 0.746.$$

$C_m$	$w_m$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
0.0685	0.691	0.00113	0.00441	0.0177
0.1404	0.702	0.00167	0.00455	0.0126
0.2689	0.746	0.00281	0.00558	0.0114

Mittel: 0.713, 0.00485.

$$w_m = 1.347 - 1.378.$$

$C_m$	$w_m$	$k_1$	$k_{3/2}$	$k_2$
0.0741	1.347	0.00088	0.00321	0.0117
0.1477	1.378	0.00094	0.00264	0.00684
0.2787	1.355	0.00143	0.00271	0.00532

Mittel: 1.360, 0.00285.

Die monomolekularen »Konstanten« nehmen mit steigender Schwefelsäurekonzentration zu, die bimolekularen dagegen ab, während die  $k_{3/2}$  bei den kleineren Wassergehalten mäßig ansteigen, beim größten aber keinen Gang zeigen. Wenn es sich auch hauptsächlich um Bildung von Monoglyzerinschwefelsäure handeln dürfte, so kann man doch sagen, daß der Reaktionsmechanismus ein komplizierter ist. Bei der Äthylschwefelsäurebildung war die Reaktion erster Ordnung, in wasserreicherem Alkohol war ein Abweichen in dem Sinne zu erkennen, daß man bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen größere  $k_1$  erhielt.<sup>1</sup>

In absolutem Glyzerin ist der Gang der Konstanten in den einzelnen Versuchsreihen bei den  $k_1$  ein schwach sinkender, bei den  $k_2$  ein stark ansteigender und bei  $k_{3/2}$  ein schwach ansteigender.

Aus den Endwerten, soweit sie sich auf weit vorgeschrittenen Umsatz beziehen, ersieht man, daß die Reaktion ganz oder nahezu ganz zu Ende geht.

### c) Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Die Abhängigkeit der »sesquimolekularen« Konstanten vom Wassergehalt ließ sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$1/k_{3/2} = 44 \cdot 90 + 247 \cdot 4 w - 25 \cdot 06 w^2.$$

Sie gilt für  $w = 0 \cdot 03 - 1 \cdot 4$  und  $C = 0 \cdot 07 - 0 \cdot 3$  und ist aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung abgeleitet.

Ein Vergleich des verzögernden Wassereinflusses bei der Selbstveresterung der Schwefelsäure in Glyzerin und Alkohol ergibt folgende Übersicht:

Glyzerinschwefelsäurebildung			Äthylschwefelsäurebildung		
$C_m = 0 \cdot 0659 - 0 \cdot 2787$			$C_m = 0 \cdot 3$		
$w_m = 0 \cdot 061$	$k_{3/2} = 0 \cdot 0167$	(1 \cdot 000)	$w_m = 0 \cdot 105$	$k_1 = 0 \cdot 0197$	(1 \cdot 00)
0 \cdot 713	0 \cdot 00485	(0 \cdot 290)	0 \cdot 733	0 \cdot 0052	(0 \cdot 26)
1 \cdot 360	0 \cdot 00285	(0 \cdot 171)	1 \cdot 339	0 \cdot 0018	(0 \cdot 09)

Die Geschwindigkeit der Glyzerinschwefelsäurebildung sinkt bei Erhöhung des  $w_m$  von 0 \cdot 06 auf 0 \cdot 71 auf ungefähr ein Viertel, von 0 \cdot 06 auf 1 \cdot 36 auf ein Sechstel des bei  $w_m = 0 \cdot 06$  erhaltenen  $k_{3/2}$  Wertes. In Alkohol erhält man bei  $w_m = 0 \cdot 73$  ungefähr  $1/4$ , bei  $w_m = 1 \cdot 34$  nur  $1/11$  des bei  $w_m = 0 \cdot 105$  gefundenen  $k_1$ . Der verzögernde Wassereinfluß ist also bei zirka 0 \cdot 7 Molen Wasser im Liter in Alkohol nur wenig größer, bei zirka  $4/3$  Molen Wasser im Liter dagegen in Alkohol etwa doppelt so groß wie in Glyzerin.

<sup>1</sup> L. c.



## 2. Die Veresterung mit glyzerinischer Schwefelsäure.

Im folgenden werden einige Versuche mitgeteilt, die über die Wirksamkeit der Schwefelsäure als Katalysator bei der Veresterung der norm. Valeriansäure in absolutem und wasserreichem Glycerin angestellt wurden.

Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche geblieben. Die angegebenen Mittel sind durchwegs arithmetische, die  $a-x$  korr. geben den Gehalt an Fettsäure in 5 g Reaktionsgemisch zur Zeit  $t$  in  $\text{cm}^3$  Natronlauge an. Die  $k$  ber. sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt.

Die Korrekturen für die Glycerinschwefelsäurebildung wurden in folgender Weise berechnet: Bei den Versuchen mit wasserreichem Glycerin wurde jene Konstante ( $k'$ ) für die Glycerinschwefelsäurebildung ermittelt, die sich nach der früher mitgeteilten Formel für den Anfangswassergehalt des betreffenden Versuches berechnen ließ, wogegen bei den Versuchen mit absolutem Glycerin durchwegs mit  $k' = 0.0167$  gerechnet wurde. Der Schwefelsäureumsatz wurde dann nach der Formel  $Y = k' \cdot t \cdot C^{3/2}$  berechnet. Wird die Hälfte der so erhaltenen Zahl auf  $\text{cm}^3$  der verwendeten Natronlauge und 5 g Reaktionsgemisch bezogen und zu den  $(a-x)$  gef. addiert, so erhält man die  $(a-x)$  korr.

Bei den Endwerten am Schlusse der einzelnen Versuchsreihen wurden sowohl in absolutem als auch in wasserreichem Glycerin aus den gefundenen  $a-x$  die entsprechenden  $w_m$  und  $C_m$  berechnet; dieses  $w_m$  wurde sodann in die Formel, die für die Wasserabhängigkeit bei der Glycerinschwefelsäurebildung aufgestellt wurde, eingesetzt und dann der Schwefelsäureumsatz nach der Formel  $Y = k' \cdot t \cdot C_m^{3/2}$  berechnet. Die angeführten  $k_m/C_m$  sind durchwegs korrigiert.

## a) Versuche in absolutem Glycerin.

Tabelle 36 (V).

Tabelle 37 (V).

$$a=12.17, A=0.0983, c=10.31, \quad a=12.12, A=0.0980, c=20.84$$

$$C=0.0833, w_0=0.015, \quad C=0.1686, w_0=0.031,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2601.$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2622.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$	$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
0.46	11.18	11.19	0.0793	0.69	9.35	9.40	0.160
1.67	8.99	9.03	0.0776	1.93	5.92	6.06	0.156
2.62	7.50	7.56	0.0789	2.31	5.08	5.25	0.157
3.25	6.76	6.84	0.0770	2.59	4.70	4.89	0.152
3.93	5.99	6.09	0.0765	3.01	4.08	4.30	0.150
5.15	4.94	5.07	0.0738				

$$w_m=0.034, \quad C_m=0.0827, \quad w_m=0.057, \quad C_m=0.1674,$$

$$k_m=0.0772, \quad k_m/C_m=0.934; \quad k_m=0.155, \quad k_m/C_m=0.926;$$

$$k_{\text{ber.}}=0.0798.$$

$$k_{\text{ber.}}=0.155.$$

Tabelle 38 (IV).

$$a=6.41, A=0.1005, c=21.65, C=0.3394, w_0=0.062, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2644.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
0.39	4.79	4.83	0.315
0.88	3.36	3.45	0.306
1.00	2.87	2.98	0.333
1.57	2.07	2.24	0.291
2.30	1.24	1.48	0.277
24.75	-1.37	0.50	.
90.42	-4.50	0.47	.

$$w_m=0.090, C_m=0.3374, k_m/C_m=0.901, k_m=0.304; \\ k_{\text{ber.}}=0.296.$$

## b) Versuche in wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 39 (XV).

$$a=12.44, A=0.1002, c=9.76, \\ C=0.0786, w_0=0.678+0.014, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2573.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
0.48	11.92	11.92	0.0386
2.00	10.35	10.36	0.0397
4.53	8.20	8.23	0.0395
6.28	7.02	7.06	0.0392
7.30	6.46	6.51	0.0385
9.02	5.47	5.53	0.0390
23.33	1.88	2.04	(0.0337)

$$w_m=0.718, C_m=0.0784, \\ k_m=0.0391, k_m/C_m=0.499; \\ k_{\text{ber.}}=0.0388.$$

Tabelle 40 (V).

$$a=12.12, A=0.0918, c=20.66, \\ C=0.1667, w_0=0.661+0.031, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2594.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
2.66	7.26	7.31	0.0826
3.23	6.55	6.62	0.0813
3.90	5.91	5.99	0.0785
4.98	4.80	4.90	0.0790
18.83	0.68	1.07	(0.0560)

$$w_m=0.716, C_m=0.1661, \\ k_m=0.0804, k_m/C_m=0.484; \\ k_{\text{ber.}}=0.0824.$$

Tabelle 41 (VI).

$$a=8.00, A=0.0994, c=26.24, \\ C=0.3262, w_0=0.676+0.060, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2616.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
0.22	7.36	7.36	0.165
0.62	6.35	6.35	0.162

Tabelle 42 (V).

$$a=12.11, A=0.0974, c=10.57, \\ C=0.0850, w_0=1.332+0.016, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2552.$$

$t$	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	$k$
3.42	9.28	9.30	0.0335
5.85	7.70	7.73	0.0333



(Tabelle 41 [VI]).

$$a=8.00, A=0.0994, c=26.24, \\ C=0.3262, w_0=0.676+0.060, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2616.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i> gef.	<i>a</i> — <i>x</i> korr.	<i>k</i>
1.17	5.14	5.18	0.161
1.40	4.74	4.78	0.160
2.03	3.67	3.74	0.163
3.00	2.61	2.72	0.156
96.42	—2.37	0.39	.
164.17	—3.79	0.50	.

$$w_m=0.755, \quad C_m=0.3256, \\ k_m=0.161, \quad k_m/C_m=0.494, \\ k_{ber.}=0.158.$$

(Tabelle 42 [V]).

$$a=12.11, A=0.0974, c=10.57, \\ C=0.0850, w_0=1.332+0.016, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2552.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i> gef.	<i>a</i> — <i>x</i> korr.	<i>k</i>
7.69	6.77	6.81	0.0325
8.73	6.18	6.22	0.0332
10.87	5.29	5.34	0.0327
24.70	2.15	2.27	(0.0294)

$$w_m=1.368, \quad C_m=0.0847, \\ k_m=0.0331, \quad k_m/C_m=0.391; \\ k_{ber.}=0.0327.$$

Tabelle 43 (XV).

$$a=12.01, A=0.0968, c=20.46, \\ C=0.1648, w_0=1.290+0.030, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2572.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i> gef.	<i>a</i> — <i>x</i> korr.	<i>k</i>
3.75	6.99	7.04	0.0619
4.93	5.82	5.89	0.0628
5.55	5.40	5.47	0.0616
6.03	5.00	5.08	0.0620
21.75	0.91	1.19	(0.0462)

$$w_m=1.345, \quad C_m=0.1642, \\ k_m=0.0621, \quad k_m/C_m=0.378; \\ k_{ber.}=0.0639.$$

Tabelle 44 (VI).

$$a=7.71, A=0.0957, c=26.94, \\ C=0.3343, w_0=1.347+0.061, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2594.$$

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i> gef.	<i>a</i> — <i>x</i> korr.	<i>k</i>
1.72	4.58	4.62	0.129
2.22	3.87	3.92	0.132
2.67	3.44	3.50	0.128
3.12	3.05	3.12	0.126
4.03	2.25	2.34	0.128
97.20	—1.26	0.73	.
165.00	—2.23	0.96	.

$$w_m=1.435, \quad C_m=0.3336, \\ k_m=0.129, \quad k_m/C_m=0.387, \\ k_{ber.}=0.127.$$

Ordnet man die  $k/C_m$  nach steigenden Schwefelsäurekonzentrationen, so erhält man:

$$w_m = 0.034—0.090.$$

$C_m$ .....	0.0827	0.1674	0.3374
$w_m$ .....	0.034	0.057	0.090
$k_m/C_m$ .....	0.934	0.926	0.901

$$\text{Mittel: } 0.060, 0.920.$$

[V] 24 Tabelle 42 [V] 41 Tabelle 43 [V] 44 Tabelle 44

$C_m: 0.4333 \dots$	0.0784	0.1661	0.3256
$w_m \dots$	0.718	0.716	0.755
$k_m/C_m \dots$	0.499	0.484	0.494

Mittel: 0.730, 0.492.

 $w_m = 1.345 - 1.435.$ 

$C_m \dots$	0.0847	0.1642	0.3336
$w_m \dots$	1.368	1.345	1.435
$k_m/C_m \dots$	0.391	0.378	0.387

Mittel: 1.383, 0.385.

Wie man sieht, ergibt sich bis zu einem Wassergehalt von zirka  $\frac{4}{3}$  Molen Proportionalität zwischen Schwefelsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen zeigte sich bei der Veresterung der Hydrozimsäure<sup>1</sup> in äthylalkoholischer Schwefelsäure, daß diese Proportionalität in absolutem Alkohol wohl angenähert besteht, bei einem größeren Wassergehalt hingegen die Geschwindigkeitskoeffizienten rascher als die Katalysatorkonzentrationen zunehmen.

Die  $k$  in den einzelnen Versuchsreihen zeigen in absolutem Glyzerin einen schwach absinkenden Gang, in wasserhaltigem dagegen behalten sie annähernd denselben Wert bei.

Die Endwerte in den Tabellen 38, 41 und 44 beweisen, daß die Veresterung nicht zu Ende geht.

Wenn man die katalytische Wirksamkeit der Schwefel- und Salzsäure bei der Veresterung der norm. Valeriansäure in Glyzerin vergleicht, so findet man, daß die Salzsäure 1.67mal so stark wirkt wie die Schwefelsäure, denn für  $w_m = 0.060$  wurde für Salzsäure ein  $k/C = 1.54$  gefunden, für Schwefelsäure hingegen  $k/C_m = 0.920$ . Hydrozimsäure wird in absolutem Äthylalkohol mit Salzsäure etwa 3mal so schnell verestert wie mit Schwefelsäure.

#### c) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k$ ) für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration kann man darstellen durch

$$k = \frac{C}{0.9676 + 2.203 w - 0.8713 w^{3/2}}$$

<sup>1</sup> Sitz. d. Akad. Wiss. Wien II b, 116 (1055), 1907.



Diese Formel ist aus den Mittelwerten der oben mitgeteilten Versuche abgeleitet und gilt somit jedenfalls für  $w = 0.03-1.4$  und  $C = 0.08-0.34$ . Die nach dieser Formel berechneten  $k$  haben für  $w = 6.39$  ein Minimum, so daß die Formel höchstens bis zu diesem Wassergehalt gilt. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten  $k$  ist befriedigend.

Den verzögernden Wassereinfluß kann man aus folgender Zusammenstellung erkennen und mit dem bei der Veresterung mit Salzsäure gefundenen vergleichen:

Schwefelsäure als Katalysator:		Salzsäure als Katalysator:	
$w_m = 0.060$	$k/C_m = 0.920 (1.000)$	$w_m = 0.060$	$k/C = 1.54 (1.000)$
0.730	0.492 (0.535)	0.730	0.917 (0.595)
1.383	0.385 (0.418)	1.383	0.655 (0.425)

Die verzögernde Wirkung ist somit innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler mit Schwefelsäure als Katalysator ebenso groß wie mit Salzsäure. Bei der Veresterung der Hydrozimtsäure in Alkohol hingegen setzt Wasserzusatz die Wirksamkeit der Schwefelsäure weniger herab als die der Salzsäure.

Wasserzusatz wirkt bei der Veresterung der Hydrozimtsäure mit alkoholischer Schwefelsäure bedeutend stärker verzögernd als bei der Esterbildung der norm. Valeriansäure mit glyzerinischer Schwefelsäure. Bei der Hydrozimtsäure in Alkohol findet man mit  $\frac{1}{6}$  norm. Schwefelsäure bei  $w_m = 0.733$  29.4%, bei  $w_m = 1.346$  15.6% des bei  $w_m = 0.065$  erhaltenen  $k/C_m$ , bei der norm. Valeriansäure in Glycerin dagegen, wie schon mitgeteilt, bei ähnlichen  $w_m$  53.5%, beziehungsweise 41.8%.

### III. Über die Selbstveresterung der Fettsäuren.

Die Versuchsanordnung war folgende: Ein weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr wurde in ein zweites, um zirka 1 cm weiteres, unten zu einem Kolben von zirka 200 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgezogenes Glasrohr bis zur Kolbenmitte eingehängt. In diesem Kolben wurde Anilin im Luftbade zum Sieden erhitzt. Die Proberöhrchen befanden sich im inneren Rohre des Apparates bei der Temperatur des Dampfes des unter Atmosphärendruck siedenden Anilins. Zwecks besserer Wärmeverteilung wurde zwischen die Glaswände der beiden Rohre konzentrisch ein Kupferdrahtnetz eingelegt. Der ganze Apparat war von einer großen Asbesthülse umgeben. Die Temperatur war während der Versuchsdauer konstant und konnte durch ein Thermometer, das sich im inneren Rohre befand, kontrolliert werden. Sie betrug 183.5° und nur in zwei Fällen entsprechend einer Änderung des Barometerstandes 184°. Zum Zwecke eines besseren Vergleiches der Versuche wurde hier eine Korrektur unter der Voraussetzung vorgenommen, daß einer Temperaturerhöhung um 0.5° eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 5% entspricht.

Tabelle 45 (VI).  
*i*-Valeriansäure in absolutem Glycerin.

Ver- such	<i>d</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>a-x</i>	<i>w<sub>m</sub></i>	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sup>3/2</sup>	<i>k</i> <sub>2</sub>
1	1·107	0·05497	5·04	5·08	0·04983	4·10	0·00512	0·04064	0·182	0·823
				6·83	0·04886	3·92	0·00611	0·0368	0·166	0·761
2	1·107	0·1973	18·10	5·08	0·1649	12·16	0·0324	0·0783	0·195	0·487
				6·83	0·1580	10·89	0·0393	0·0744	0·191	0·491
				21·00	0·1276	5·32	0·0697	0·0583	0·181	0·579

Die Fettsäurelösungen befanden sich in mit Chromschwefelsäure gereinigten, gedämpften Eprouvetten, die nach der Einwäge zur Vermeidung einer Verdampfung zugeschmolzen wurden.

Wie Kailan und Obogi<sup>1</sup> in einer ähnlichen Versuchsanordnung gefunden haben und hier durch einen Versuch bestätigt werden konnte, nehmen die glyzerinischen Fettsäurelösungen nach 20 Minuten die Versuchstemperatur an. Es wurden daher die Versuchszeiten vom Augenblick des Einhängens der Röhren in den Thermostaten bis zur Entnahme um diese 20 Minuten verkleinert in Rechnung gestellt. Der so bewirkte Fehler ist selbst bei der kürzesten Reaktionsdauer (3¼ Stunden) sicher kleiner als 2% und kommt, da die Reaktionsdauer meist sehr viel länger war, gar nicht in Betracht.

<sup>1</sup> L. c.



Tabelle 46 (VI).  
Norm. Valeriansäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Ver- such	d	A	a	t	$A - \frac{X}{2}$	a-x	w'm	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub> /s	k <sub>2</sub>
1	1·107	0·04979	4·57	5·40	0·03919	2·62	0·0106	0·105	0·530	2·76
2	1·107	0·09834	9·02	8·08	0·07124	4·06	0·0271	0·0988	0·387	1·54
3	1·107	0·2034	18·64	3·25	0·1625	11·13	0·0409	0·159	0·401	1·02
4	1·100	0·1001	9·24	5·40	0·1488	8·63	0·0546	0·146	0·386	1·06
				4·25	0·0802	5·56	1·982	0·119	0·429	1·55
				8·08	0·0677	3·25	1·994	0·129	0·537	2·28
				83·17	.	0·75	.	.	.	.

Tabelle 47 (VI).

## Norm. Valeriansäure mit Wasserzusatz bis zu 10 Molen.

Ver- such	$d$	$A$	$a$	$t$	$A - \frac{X}{2}$	$a - x$	$w_m$	$k_{3/2}$	$k_2$
11	1.095	0.1003	9.30	5.08	0.0753	4.66	3.383	0.513	1.95
				7.5	0.0678	3.27	3.391	0.578	2.45
2	1.089	0.09452	8.81	5.08	0.0694	4.14	4.828	0.587	2.35
				6.83	0.0628	2.90	4.835	0.706	3.15
3 <sup>2</sup>	1.079	0.09758	9.18	5.08	0.0633	2.73	7.443	1.050	4.76
				7.5	0.0594	2.00	7.447	0.975	4.90
4 <sup>3</sup>	1.069	0.09772	9.28	6.83	0.0681	3.65	9.967	0.557	2.31

In den Tabellen bedeuten  $a$  die Konzentration der Fettsäure in  $\text{cm}^3$  verbrauchter Lauge für 5 g des Gemisches,  $A$  in Molen pro Liter bei Versuchsbeginn,  $a-x$  in  $\text{cm}^3$  Lauge zur Zeit  $t$ ,  $w_m$  die Konzentration des im Mittel vorhandenen Wassers,  $A-X/2$  die Konzentration der im Mittel vorhandenen Fettsäure in Molen für die Reaktionszeit  $t$ ,  $d$  die Dichte des jeweiligen Reaktionsgemisches bei der Versuchstemperatur.  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ ,  $k_{3/2}$  ist  $\frac{2}{t} \left( \frac{1}{\sqrt{A-X}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right)$ , die sesquimolekulare Konstante,  $k_2 = \frac{1}{t \cdot A} \frac{X}{A-X}$ , die bimolekulare Konstante.

Die Mittelwerte der  $k_1$ ,  $k_{3/2}$  und  $k_2$  sind mit Berücksichtigung der relativen Gewichte der Einzelbestimmungen ermittelt. Die hierzu benützten Faktoren  $p$  sind bei Gleichungen für monomolekulare Reaktionen, wie bemerkt,  $p_1 = t^2 (a-x)^2$ ; für sesquimolekulare  $p_{3/2} = t^2 (A-X)^3$  und für bimolekulare  $p_2 = t^2 (A-X)^4$ . Die Mittelwerte der  $X/2$  sind mit Verwendung der Faktoren  $p_{3/2} = t^2 (A-X)^3$  gebildet;  $w_m = w_0 + X/2$  bedeutet die mittlere Wasser-,  $A-X/2$  die mittlere Fettsäurekonzentration des jeweiligen Versuches.

Zur Berechnung der Volumina wurde die Dichte des Glyzerins  $d \frac{182^\circ}{4^\circ} = 1.107^4$

benützt und die geringe Änderung beim Auflösen der Fettsäure vernachlässigt. Bei den Versuchen mit Wasser wurde die Dichte unter der Annahme berechnet, daß sie sich bei gleichem prozentuellen Wassergehalt bei der Temperatur von  $183^\circ$  im gleichen Verhältnis ändert wie bei  $15^\circ$ .

<sup>1</sup> Die Versuchstemperatur war  $184^\circ$ . Die Proben wurden hier direkt in den Dampf von in einem Kupfergefäß zum Sieden erhitztem Anilin eingehängt.

<sup>2</sup> Dieser Versuch wurde ebenso wie Versuch 1 angestellt. Die Temperatur betrug  $184^\circ$ . Der Blindversuch ergab bei diesem Wassergehalt keine Alkaliaufnahme aus dem Glas.

<sup>3</sup> Für das bei dieser Wasserkonzentration aus dem Glas gelöste Alkali ergibt sich, wie ein Blindversuch zeigte, eine Korrektur von  $0.21 \text{ cm}^3$ .

<sup>4</sup> L. c.





Tabelle 49 (V).<sup>1</sup>

## Kaprylsäure in absolutem Glycerin.

Ver- such	<i>d</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>w<sub>m</sub></i>	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2/2</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
1	1·107	0·0460	6·49	5·75	0·0361	3·70	0·0099	0·0977	0·527	2·85
				7·92	0·0343	3·21	0·0117	0·0889	0·498	2·81
2	1·107	0·0464	6·54	5·50	0·0371	3·93	0·0093	0·0926	0·490	2·60
				7·58	0·0352	3·39	0·0112	0·0867	0·477	2·64

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Tabellen nach steigenden Fettsäurekonzentrationen, beziehungsweise steigenden Wassergehalten, so erhält man folgende Übersicht:

*i*-Valeriansäure in absolutem Glycerin.

Versuch	<i>A</i>	<i>w<sub>m</sub></i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2/2</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
Tab. 45, Nr. 1	0·0550	0·006	0·049	0·0382	0·174	0·788
Tab. 45, Nr. 2	0·1973	0·049	0·148	0·0658	0·188	0·509

Mittel: 0·181.

## Norm. Valeriansäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Versuch	<i>A</i>	<i>w<sub>m</sub></i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2/2</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>
Tab. 46, Nr. 1	0·0498	0·010	0·040	0·0823	0·416	2·12
2	0·0983	0·025	0·073	0·109	0·425	1·66
3	0·2034	0·048	0·155	0·151	0·393	1·04
4 <sup>2</sup>	0·1001	1·987	0·075	0·125	gef. 0·474   $k_{2/2} \cdot f$ 0·493	gef. 1·77   $k_2 \cdot f$ 1·84

Mittel aus Versuch 1, 2, 3: 0·411.

<sup>1</sup> Die Proben wurden in neutralisierten Alkohol ausgegossen und unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft titriert.

<sup>2</sup> Bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glycerin wurden zum Zwecke eines besseren Vergleiches die *k* mit dem Faktor *f* multipliziert, der das Verhältnis der Anzahl der Mole Glycerin pro Liter im absoluten Glycerin zu der des jeweiligen Versuches wiedergibt.



## Norm. Valeriansäure mit Wasserzusatz bis zu 10 Molen.

Versuch	A	$w_m$	$A - \frac{X}{2}$	$f$	$k_{1/2}^1$			$k_2^1$		
					gef.	$k_{1/2}$ korr.	$k_{1/2} \cdot f$	gef.	$k_2$ korr.	$k_2 \cdot f$
Tab. 46, Nr. 2	0.0983	0.025	0.073	1	0.425	.	.	1.66	.	.
4	0.1001	1.987	0.075	$\frac{12.02}{11.56}$	0.474	.	0.493	1.77	.	1.84
Tab. 47, Nr. 1	0.1003	3.386	0.072	$\frac{12.02}{11.24}$	0.542	0.515	0.551	2.12	2.01	2.15
2	0.0945	4.831	0.067	$\frac{12.02}{10.89}$	0.635	.	0.701	2.59	.	2.86
3	0.0976	7.445	0.062	$\frac{12.02}{10.27}$	1.02	0.969	1.13	4.87	4.63	5.42
4	0.0977	9.967	0.068	$\frac{12.02}{9.67}$	0.557	.	0.693	2.31	.	2.87

## Kapronsäure in absolutem und wasserhaltigem Glyzerin.

Versuch	A	$w_m$	$A - \frac{X}{2}$	$k_1$	$k_{1/2}$	$k_2$
Tab. 48, Nr. 1	0.0691	0.015	0.054	0.0873	0.384	1.70
2	0.0888	0.023	0.066	0.123	0.499	1.95
3	0.2768	0.077	0.200	0.181	0.476	1.02
4	0.0880	1.777	0.066	0.126	gef. 0.510 $k_{1/2} \cdot f$ 0.530	gef. 2.02 $k_2 \cdot f$ 2.10

Mittel aus 1, 2, 3: 0.453.

## Kaprylsäure in absolutem Glyzerin.

Versuch	A	$w_m$	$A - \frac{X}{2}$	$k_1$	$k_{1/2}$	$k_2$
Tab. 49, Nr. 1	0.0460	0.011	0.035	0.0937	0.510	2.82
2	0.0464	0.010	0.036	0.0891	0.483	2.62

Mittel: 0.497.

<sup>1</sup> Die  $k$  korr. beziehen sich auf 183.5°.  $k \cdot f$  ist in diesem Fall das mit dem Faktor  $f$  multiplizierte  $k$  korr.

Aus den Zusammenstellungen der Tabellen 45, 46 und 48 ersieht man deutlich, daß die  $k_1$  mit steigender Fettsäurekonzentration zunehmen, die bimolekularen Konstanten dagegen sinken, während die  $k_{1/2}$  ungefähr ihren Wert behalten. A. Kailan und R. Obogi fanden ebenso bei der Selbstveresterung der Buttersäure in Glyzerin für die »sesquimolekularen« Geschwindigkeitskoeffizienten einen annähernd konstanten Wert. Die Selbstveresterung der Fettsäuren in Glyzerin verläuft demnach nach der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen.

Wenn man aus den Versuchen, die mit den einzelnen Fettsäuren in absolutem Glyzerin bei verschiedenen Säurekonzentrationen ausgeführt wurden, die arithmetischen Mittel der  $k_{1/2}$  bildet, erhält man:

<i>i</i> -Valeriansäure	0·18
Valeriansäure	0·43
Kaprönsäure	0·45
Kaprylsäure	0·50

Im Mittel beträgt also das  $k_{1/2}$  für die drei hier untersuchten norm. Säuren 0·45. Der Wert bei der Buttersäure reduziert auf 183·5° war 0·46. Man kann also sagen, daß auch die Geschwindigkeit der Selbstveresterung bei den norm. Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure wenigstens annähernd gleich groß ist.

Die *i*-Valeriansäure verestert mehr als doppelt so langsam wie die norm. Valeriansäure. Das Verhältnis ist somit kleiner als das bei der Esterbildung mit Salzsäure als Katalysator bei 25°.

Handelt es sich bei der direkten Esterbildung im wesentlichen um eine H<sup>+</sup>-Katalyse, so würde dies darauf hindeuten, daß die *i*-Valeriansäure in Glyzerin von 183° wesentlich stärker dissoziiert ist als die norm. Valeriansäure. In wässriger Lösung bei 25° hat in der Tat die erstere Säure eine um etwa 10% größere Dissoziationskonstante als die letztere. Ein so kleiner Unterschied würde natürlich völlig unzureichend sein, um die beträchtliche Abweichung im Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der direkten und der indirekten Esterbildung erklären zu können. Man muß also entweder annehmen, daß der Unterschied in den Dissoziationskonstanten in Glyzerin von 183° sehr viel größer als in Wasser von 25° ist oder daß die relative Vergrößerung der direkten Esterbildung auf Vergrößerung der Geschwindigkeit der nicht durch die eigenen H<sup>+</sup> katalysierten Veresterung zurückzuführen ist.

Aus den Versuchen 4 der Tabelle 46 und 4 der Tabelle 48 ersieht man, daß Wasserzusatz von zirka 2 Molen bei der norm. Valerian- und Kaprönsäure eine deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. Dies wurde auch bei der Buttersäure konstatiert. Die Endwerte in den Versuchen 2 und 4 der Tabelle 46 zeigen, daß die Reaktion, die in absolutem Glyzerin eine praktisch vollständige ist, bei Wasserzusatz von zirka 2 Molen nicht zu Ende geht. Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei



Wasserzusatz gefunden wurde, kann man, da es sich hier wohl in der Hauptsache um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt, in der Weise erklären, daß die Dissoziation der Fettsäure bei Wasserzusatz gesteigert wird und so die an sich verzögernde Wasserwirkung überkompensiert. Es war nun interessant festzustellen, bei welcher Wasserkonzentration das Maximum der Beschleunigung erreicht wird und wann sich die verzögernde Wasserwirkung wieder geltend macht. Das Resultat der diesbezüglich mit der norm. Valeriansäure angestellten Versuche kann man aus der Zusammenstellung der Mittelwerte der Tabelle 47 entnehmen. Korrigiert man auf die in einem Liter absoluten Glyzerins vorhandene Molenzahl, so findet man bei  $w_m = 4.8, 7.4, 10.0, k_{1/2} = 0.70, 1.1, 0.69$ . Es liegt somit das Maximum der Geschwindigkeit der direkten Veresterung der norm. Valeriansäure in Glyzerin bei  $183^\circ$  bei etwa 7.4 Molen Wasser pro Liter und ist hier zweieinhalbmal oder ohne Korrektur für die durch den Wasserzusatz bewirkte Verminderung der Glyzerinkonzentration noch immer mehr als zweimal so groß als in absolutem Glyzerin.

### Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Kaprylsäure in absolutem, der *i*-Valerian-, norm. Valerian- und Kapronsäure auch in wasserhaltigem Glyzerin mit Salzsäure und für die norm. Valeriansäure auch mit Schwefelsäure als Katalysator bei  $25^\circ$  gemessen und gezeigt, daß in allen Fällen die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten den Gesamtchlorwasserstoffkonzentrationen proportional sind im Gegensatz zur indirekten Veresterung in wasserreichem Alkohol.

Die Abhängigkeit der Konstanten der *i*-Valeriansäure, der norm. Valeriansäure, und zwar für letztere mit beiden Katalysatoren und der Kapronsäure vom Wassergehalt wird durch Formeln ausgedrückt.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der hier untersuchten norm. Fettsäuren zeigen mit dem gleichen Katalysator denselben Wert wie die norm. Buttersäure, der Koeffizient der *i*-Valeriansäure ist dagegen viermal kleiner.

Die verzögernde Wirkung des Wassers ist die gleiche wie bei der norm. Buttersäure und demnach wie bei letzterer viel geringer als in Äthylalkohol. Dies gilt für beide Katalysatorsäuren.

Mit  $\frac{1}{6}$  norm. Chlorwasserstoff werden die genannten Fettsäuren bei einem mittleren Wassergehalte von etwa 0.03 Molen pro Liter in Äthylalkohol ungefähr viermal rascher verestert als in Glyzerin, bei  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser pro Liter nur mehr gleich rasch. Eine Temperaturerhöhung von  $25^\circ$  auf  $35^\circ$  bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.7fache.

Die Geschwindigkeit der Selbstveresterung der Schwefelsäure bei  $25^\circ$  in wasserarmem und wasserreicherem Glyzerin ist ungefähr der Potenz  $\frac{3}{2}$  ihrer Konzentration proportional. Die Abhängigkeit

der unter dieser Annahme errechneten Koeffizienten vom Wassergehalte wird durch eine Formel dargestellt.

Die norm. Valeriansäure wird unabhängig vom Wassergehalt und der Katalysatorkonzentration durch Salzsäure etwa 1·7 mal rascher als durch Schwefelsäure verestert.

Es wird die Geschwindigkeit der Veresterung der *i*-Valerian-, norm. Valerian-, Kapron- und Kaprylsäure ohne Katalysator in absolutem Glyzerin und in solchem, das bis zu 2, bei der norm. Valeriansäure bis zu 10 Molen Wasser pro Liter enthält, bei 183·5° gemessen und für die drei letzteren Säuren praktisch gleich groß wie für die Buttersäure und wie für letztere proportional der Potenz  $\frac{3}{2}$  der jeweilig vorhandenen Säuremengen gefunden, was für eine Wasserstoffionenkatalyse spricht. Wasserzusatz bis zu etwa 7 Molen pro Liter wirkt beschleunigend, darüber hinaus verzögernd.

Vorliegende Untersuchung ist teilweise mit Unterstützung der »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aus.



# Über das $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz

## III. Mitteilung

Von

Alexander Rollett und Alfred Schmidt

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1924.

Im Verlaufe der Arbeiten über das  $\beta$ -Amyrin<sup>1</sup> hat sich die Trennung der beiden Isomeren über die Benzoate, insbesondere zur Aufarbeitung der durch den Umweg bedingten größeren Materialmengen als etwas langwierig und kostspielig erwiesen. Wir haben demnach versucht, die Trennung in der Weise zu bewerkstelligen, daß wir die bei der Bromierung, beziehungsweise bei der Oxydation des Rohamyryns entstehenden Körper in die entsprechenden  $\alpha$ , respektive  $\beta$ -Derivate zerlegen wollten. Das Ergebnis war meist für die  $\alpha$ -Anteile günstig, jedoch im Hinblick auf die gesuchten  $\beta$ -Fraktionen wenig erfreulich, da sie ihrer geringen Menge halber zum Teil zersetzt oder mit einer großen Menge Nebenprodukte verunreinigt in den Mutterlaugen zurückblieben und hieraus nicht gewonnen werden konnten. Auch zeigte sich die von uns schon früher bei Amyrinderivaten und von verschiedenen Forschern bei ähnlich konstituierten Körpern beobachtete Eigenschaft der Bildung von Mischkristallen, welche sich nicht oder nur sehr schwer in ihre Bestandteile trennen lassen.

Wir haben zuerst die Trennung über Oxydationsprodukte der Amyrine versucht und zu diesem Zwecke das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigte Rohamyryn in der für die Darstellung des Oxy- $\beta$ -Amyryns<sup>2</sup> angegebenen Weise behandelt. Das nach dem Erkalten aus der Reaktionsmasse ausgefallene Produkt, sowie der aus der Mutterlauge mit Wasser ausgefällte Körper zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 215 bis 216° (unkorr.), welcher sich auch bei weiterer Behandlung nicht mehr änderte. Andere Produkte konnten hieraus nicht isoliert werden. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Oxy- $\beta$ -Amyrynazetat (Fp. 291° uncorr.) lag bei 217°. Dieser Körper stellt Mischkristalle der beiden isomeren Oxyamyrynazetate vor. In welchem Mischungsverhältnisse sich diese vorfinden, konnte nicht ermittelt werden.

Da, wie schon in den früheren Arbeiten gezeigt, das  $\beta$ -Amyrynbenzoat gegen Einwirkung von Chromsäure sehr beständig ist, das

<sup>1</sup> Rollett, Mon. f. Chemie 43 (1922), 413. Rollett und Bratke, Mon. f. Chemie, 43 (1922), 685.

<sup>2</sup> Mon. f. Chemie, 43 (1922), 685.

$\alpha$ -Isomere dagegen bei derselben Behandlung einen dem Oxyazetat entsprechenden Körper<sup>1</sup> liefert, wollten wir die Zerlegung des Gemisches auf diese Weise versuchen. Wir haben deshalb das nach der Benzoylierung durch kalte Natronlauge und siedenden Alkohol vorgereinigte Benzoat in Eisessiglösung mit Chromsäure versetzt, einige Zeit zum Sieden erhitzt und sodann mit Wasser fraktioniert gefällt. Aus den ersten Fraktionen konnte ein schön krystallisierbarer Körper gewonnen werden, der, nach vielfachem Umkrystallisieren bei 263° (unkorr.) schmolz und sich beim Vergleich als identisch mit dem Oxy- $\alpha$ -Amyrinbenzoat erwies. Aus den schmierigen meist halbfesten letzten Fraktionen konnte bis jetzt kein weiterer wohlcharakterisierter Körper gewonnen werden. Ein gleicher Versuch mit den bei der üblichen Trennung verbleibenden Rückständen führte zum selben Ergebnis. Die oben angeführte Vorbehandlung mit Natronlauge hat sich nicht bloß für diesen Fall, sondern auch bei den Trennungen durch Lösungsmittel als vorteilhaft erwiesen.

Die Ergebnisse, welche der eine von uns bei der Bromierung des  $\beta$ -Amyrins<sup>2</sup> erzielt hatte, ließen bei gleicher Behandlung des Gemisches differenzierte Körper der Isomeren erwarten. Bei der Einwirkung von Brom auf das Rohamyryn in Eisessiglösung erhielten wir schöne Krystalle eines Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisieren ebenfalls bei 215 bis 216° (unkorr.) schmolz. Dieses Produkt, welches keinem der bisher bekannten Bromamyrynen und Bromamyrinazetaten entspricht, erwies sich in der Folge der Arbeiten als Mischkrystalle der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromazetate.

Als wir des weiteren mehr Bromlösung anwandten, konnten wir ein Ansteigen des Schmelzpunktes auf 262° (unkorr.) feststellen. Dieser Körper gibt mit reinem Brom- $\alpha$ -Amyrinazetat keine Schmelzpunktdepression, auch weist die Analyse auf ihre Identität hin. Aus den Mutterlaugen ließen sich auch hier keine krystallisierbaren  $\beta$ -Amyrinderivate gewinnen. Es steht demnach zu vermuten, daß die an und für sich gut krystallisierenden, jedoch leicht zersetzlichen Bromsubstitutionsprodukte des  $\beta$ -Amyrins bei dieser Behandlung zerstört werden. Daß es sich in diesem Falle um keinen anderen Verlauf der Reaktion handelt, konnten wir durch weitere Einwirkung von Brom auf die oben erhaltenen Mischkrystalle (Fp. 215 bis 216°) zeigen, welche wiederum zu reinem  $\alpha$ -Körper und einer kleinen Menge nicht krystallisierbarem Rückstande führte.

Diese Versuche, bei denen eine nicht beabsichtigte Azetylierung gleichzeitig verläuft, brachten uns auf die vorher vergeblichen Bemühungen der Trennung des in Schwefelkohlenstoff bromierten Azetatgemisches nach der Angabe Vesterbergs<sup>3</sup> zurück. Dieser Forscher konnte auch ausschließlich das Brom- $\alpha$ -Azetat erhalten,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 439.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 43 (1922), 413.

<sup>3</sup> Vesterberg B., 23, 3168 (1890).



was, wie oben gezeigt, auf einen Überschuß an Brom, gleichzeitig vielleicht auch auf eine allzu große Konzentration der Lösung zurückzuführen ist.

Im Verlaufe dieser Arbeiten haben wir auch das bisher nur von Vesterberg<sup>1</sup> beschriebene  $\beta$ -Amyrinazetat dargestellt und decken sich unsere Beobachtungen hinsichtlich der Eigenschaften dieses Körpers mit den Angaben des genannten Autors.

Zusammenfassend ist demnach zu sagen, daß die Trennungsversuche mit den angeführten Amyrinderivaten entweder zu  $\alpha$ -Körpern unter Verlust des  $\beta$ -Anteiles oder zu durch fraktionierte Krystallisation nicht trennbaren Mischungen führen.

Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung durch einen Freund des Institutes durchgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

### Experimenteller Teil.

#### Oxydation des Rohamyryns mit Persulfat und Schwefelsäure.

1 g Rohamyrin in 150 cm<sup>3</sup> 90prozentiger Essigsäure gelöst, wurden mit 4 g Kaliumpersulfat und 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, zur Entfernung des reichlich beigemengten Kaliumsulfates mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erreichten so einen Schmelzpunkt von 215 bis 216° (unkorr.), der auch beim Wechsel des Lösungsmittels konstant blieb. Aus den Essigsäuremutterlaugen konnte durch Fällern mit Wasser noch eine weitere Menge dieses Körpers gewonnen werden.

Der Mischschmelzpunkt mit reinem Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat (291° unkor.) ergab 216 bis 217°. Dieses Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich.

#### Oxydation des Rohbenzoates mit Chromsäure.

Das auf dem gewöhnlichen Wege gewonnene Rohbenzoat wurde noch warm in eine Reibschale ausgegossen, nach Erkalten zerkleinert, mit zirka 6prozentiger Natronlauge übergossen und unter häufigem Zerreiben mehrere Tage stehen gelassen, bis der Geruch des überschüssigen Benzoylchlorides verschwunden war. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und mehrmaligem Auskochen mit Alkohol erschien der Körper für weitere Versuche geeignet.

Er wurde in Eisessig gelöst mit der ein bis anderthalbfachen Menge Chromsäure versetzt, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und schließlich durch Wasserzusatz in drei Fraktionen gefällt. Das erste auf diese Weise erhaltene Produkt hinterließ nach zweimaligem

<sup>1</sup> B., 20, 1242 (1887).

Auskochen mit Alkohol einen Körper, der nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Azeton auf einen konstanten Schmelzpunkt von  $263^{\circ}$  (unkorr.) gebracht werden konnte. Eine Fraktion mit Schmelzpunkt  $259$  bis  $261^{\circ}$  gab mit Oxy- $\alpha$ -Amyrinbenzoat (Fp.  $259$  bis  $261^{\circ}$ ) einen Mischschmelzpunkt von  $258$  bis  $261^{\circ}$ .

Hieraus sowie aus den übrigen Eigenschaften konnte ihre Identität nachgewiesen werden. Das Oxy- $\alpha$ -Amyrinbenzoat krystallisiert in länglichen sechseckigen Plättchen und läßt sich sehr schwer reinigen.

$4.143\text{ mg}$  Substanz gaben  $12.350\text{ mg CO}_2$  und  $3.452\text{ mg H}_2\text{O}$ ,

$4.935\text{ mg}$  " " "  $14.753\text{ mg CO}_2$  "  $4.180\text{ mg H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_3$   $81.54\%$  C;  $9.63\%$  H;

gef.:  $81.32$ ,  $81.56\%$  C,  $9.32$ ,  $9.48\%$  H.

Aus den beim Umkrystallisieren dieses Körpers, der sich aus allen drei Fraktionen erhalten ließ, hinterbleibenden Rückständen konnten keine krystallisierten  $\beta$ -haltigen Anteile gewonnen werden.

### Trennungsversuche über die Bromderivate.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigtes Rohamyryn wurde in Eisessig gelöst, in der Kälte mit einer Mischung von  $1\text{ cm}^3$  Brom in  $30\text{ cm}^3$  Eisessig bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, wobei ziemlich starke Bromwasserstoffentwicklung auftrat, und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage konnte durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser ein Körper erhalten werden, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von  $215$  bis  $216^{\circ}$  (unkorr.) erreichte, welcher auch durch Wechsel des Lösungsmittels nicht verändert wurde. Dieses Produkt stellt aller Wahrscheinlichkeit nach Mischkrystalle der beiden Bromazetate vor.

Derselbe Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen jedoch mit mehr Bromlösung durchgeführt. Als wir diese bis zur deutlichen und bleibenden Braunfärbung zusetzten, erhielten wir eine Substanz, die einige Male aus Alkohol umkrystallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von  $263^{\circ}$  (unkorr.) zeigte.

Durch seine Eigenschaften, dem Mischschmelzpunkt mit reinem Brom- $\alpha$ -Amyrinazetat und schließlich durch die Bestimmung des Bromgehaltes konnte die Wesensgleichheit dieses Körpers mit dem  $\alpha$ -Derivat sichergestellt werden.

$8.77\text{ mg}$  Substanz gaben  $3.03\text{ mg AgBr}$ .

Ber. für:  $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{Br}$   $14.61\%$  Br.

Gef.:  $14.70\%$  Br.

Zu demselben Körper kamen wir, als wir das schwach bromierte bei  $215$  bis  $216^{\circ}$  schmelzende Gemisch auf die gleiche Weise weiter mit Brom behandelten. Die  $\beta$ -Anteile blieben auch hier in nicht krystallisierbarer Form in den Mutterlaugen zurück.



### Bromierung des Azetatgemisches.

Das nach der üblichen Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid hergestellte Azetatgemisch wurde wie oben einmal mit wenig, das andere Mal mit mehr Bromlösung sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Eisessig behandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Körper sind mit den direkt aus Rohamyirin entstehenden identisch.

### Amyrinazetat.

0.2 g reines  $\beta$ -Amyrin wurden in 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten scheidet sich der größte Teil des Azetates in wohl ausgebildeten Krystallen ab. Nach Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 236° (unkorr.), was mit den Angaben Vesterberg's übereinstimmt.





## Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

### VI. Mitteilung

#### Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus wasserfreien Lösungen in Amylalkohol, Azetonitril, Anilin und Chinolin

Von

Robert Müller, Ernst Pinter und Konrad Prett

Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1924.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren).

#### 1. Reinigung der Lösungsmittel und Entwässern der Salze.

Der Amylalkohol (Gärungsamylalkohol) wurde durch wochenlanges Stehenlassen mit geglühter Pottasche entwässert und fraktioniert.

Das Acetonitril wurde mit Phosphorpentoxyd entwässert und fraktioniert.

Das Chinolin wurde mit geglühter Pottasche eine Woche stehengelassen und fraktioniert.

Das Anilin wurde mit Ätzkali entwässert und dann fraktioniert.

Lithiumnitrat wurde auf  $105^{\circ}$  erhitzt und durch Absaugen von Wasserdampf befreit.

Magnesiumbromid wurde in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von  $\text{MgCO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  dargestellt.

Calciumnitrat wurde durch Erhitzen auf  $100^{\circ}$  unter Absaugen der entweichenden Wasserdämpfe entwässert.

Das Silbernitrat wurde fein gepulvert und über Phosphor-pentoxyd von Feuchtigkeit befreit.

#### 2. Versuche zur Abscheidung des Lithiums und Magnesiums aus Acetonitril.

(Versuche mit Ernst Pinter.)

Als Salze wurden  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{MgBr}_2$  verwendet und, da die Löslichkeiten dieser Salze im Acetonitril nicht auffindbar waren, dieselben bestimmt.

100  $\text{cm}^3$  Acetonitril lösen:

$\text{LiNO}_3$  ..... 2.99 g

$\text{MgBr}_2$  ..... 13.35 g

Als Bezugselektrode wurde eine Silber-Acetonitrilelektrode  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0.1 n-Acetonitril verwendet. Sie zeigte gegen die

wässrigen Kalomelnormalelektroden ohne Berücksichtigung des Berührungspotentials Acetonitril-Wasser den Wert von  $+0.30$  Volt im Mittel.

#### a) Elektrolyse von Lithiumnitrat.

Es wurde eine gesättigte Lösung elektrolysiert. Die Lösung erwies sich als gut leitend. Wie aus dem Kathodenpotential hervorgeht, findet eine Abscheidung von Lithium weder auf der Platin- noch auf der Quecksilberkathode statt, was um so merkwürdiger ist, als sich das Lithium auf Quecksilber sogar in wässrigen Lösungen abscheidet.

Die Elektrolyse mit Quecksilberkathode verläuft ganz ähnlich der mit Platinkathode. Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt und es ergibt sich für Lithiumnitrat eine Gesamtzersetzungsspannung von  $2.4$  Volt.

Kathodischer Zersetzungspunkt ....  $1.3$  Volt

Anodischer » .....  $1.2$  »

#### b) Elektrolyse von Magnesiumbromid.

Da die Abscheidung des Magnesiums aus Pyridin gelungen ist<sup>1</sup> und dabei sehr interessante Tatsachen ans Licht kamen, war es naheliegend, die Abscheidung des Magnesiums auch aus Acetonitril zu versuchen.

Die Erwartungen haben sich dabei allerdings nicht erfüllt, denn eine Magnesiumabscheidung konnte weder auf der Platin- noch auf der Quecksilberkathode erzielt werden. Zur Elektrolyse wurde die gesättigte Lösung verwendet: ( $13.35$  g in  $100$  cm<sup>3</sup>).

Die Zersetzungsspannung liegt bei  $1.1$  Volt

Der Kathodenzersetzungspunkt »  $0.9$  »

Der Anodenzersetzungspunkt »  $0.1$  »

Aus den niedrigen Kathodenwerten geht unzweideutig hervor, daß keine Magnesiumabscheidung eintritt, denn die zum Vergleich gemessene Kette  $Mg/MgBr_2$  in Acetonitril/ $AgNO_3$   $0.1$  norm. in Acetonitril/ $Ag$  zeigten den viel höheren Wert von  $1.51$  Volt. Es bildet sich auch scheinbar an der Kathode eine Haut, welche jedem stärkeren Stromdurchgang hinderlich ist.

Auch die Polarisation der Kathode ohne Stromdurchgang bleibt niedrig. Am Anfang beträgt sie  $0.54$  Volt und steigt nur auf  $0.8$  Volt an.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 205 (1923).



Tabelle I.

 $\text{LiNO}_3$  (100 g Acetonitril enthalten 3.6 g  $\text{LiNO}_3$ ). 25°.

Zersetzungsspannung 2.4 Volt, Kathodenspannung 1.3 Volt, Anodenspannung 1.2 Volt. Platinkathode.

Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère.....	0.205	0.411	2.32	9.26	12.17
Angelegte Spannung in Volt ..	0.250	1.578	2.051	2.227	2.326
Anodenpotential .....	0.968	1.110	1.297	1.381	1.381
Kathodenpotential.....	0.331	0.394	0.522	0.674	0.744
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère.....	18.25	28.1	53.8	95.8	146
Angelegte Spannung in Volt ..	2.492	2.878	3.312	3.638	3.810
Anodenpotential .....	1.399	1.408	1.420	1.428	1.443
Kathodenpotential .....	0.874	3.031	1.437	1.522	1.598
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère.....	159	190	252		
Angelegte Spannung in Volt ..	4.183	4.780	6.054	6.948	
Anodenpotential .....	1.431	1.443	1.443	1.457	
Kathodenpotential .....	1.759	2.021	2.361	3.065	

Tabelle II.

Hg-Kathode.

Zersetzungsspannung 2.5 Volt, Kathodenspannung 1.2 Volt, Anodenspannung 1.1 Volt.

Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère.....	0.24	0.25	1.47	3.48	6.73
Angelegte Spannung in Volt...	0.865	1.542	1.934	2.136	2.399
Anodenpotential .....	1.314	1.513	1.526	1.520	1.532
Kathodenpotential.....	0.652	0.652	0.734	0.816	0.849
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère.....	13.9	16.2	35.1	58.4	
Angelegte Spannung in Volt...	2.758	3.036	3.794	4.504	
Anodenpotential .....	1.532	1.525	1.602	1.595	
Kathodenpotential.....	1.140	1.350	1.523	1.745	

Tabelle III.

 $\text{MgBr}_2$  (13.35 g in 100  $\text{cm}^3$ ) Platinkathode. 25°.

Stromdichte 10 <sup>-5</sup> Ampère .....	2.22	4.11	6.79	11.09
Angelegte Spannung in Volt.....	0.608	0.942	0.253	2.319
Anodenpotential .....	0.031	0.088	0.091	0.110
Kathodenpotential.....	0.568	0.769	1.172	2.011
Stromdichte 10 <sup>-5</sup> Ampère .....	11.09	11.09	11.09	11.09
Angelegte Spannung in Volt .....	3.204	4.298	5.134	6.405
Anodenpotential .....	0.108	0.110	0.123	0.125
Kathodenpotential .....	2.954	4.105	5.134	6.018

Polarisation von Messung 4 bis 8: 0.752.

Tabelle IV.

Hg-Kathode  $\text{MgBr}_2$  13.35 g in 100  $\text{cm}^3$ .

Stromdichte 10-5 Ampère .....	0.22	1.94	3.82	6.09
Spannung in Volt.....	0.285	0.459	0.653	0.892
Anodenpotential .....	0.025	0.115	0.115	0.143
Kathodenpotential.....	0.147	0.435	0.662	0.828
Stromdichte 10-5 Ampère .....	8.64	10.3	10.3	
Spannung in Volt.....	1.388	2.701	3.784	
Anodenpotential .....	0.156	0.143	0.168	
Kathodenpotential.....	0.945	2.364	3.578	

Tabelle V.

Platinkathode. 25° C. Calciumnitrat gesättigt (5.6 g in 100 g Amylalkohol).

Stromdichte 10-5 Ampère ....	0.287	1.85	2.06	6.00	11.74
Angelegte Spannung in Volt...	0.110	0.615	2.008	3.000	3.604
Anodenpotential .....	0.299	0.722	1.9	2.329	2.329
Kathodenpotential.....	850	1.049	1.058	1.312	1.410
Stromdichte 10-5 Ampère ....	22.2	31.3	43.6	53.2	
Angelegte Spannung in Volt...	4.554	5.342	6.316	7.234	
Anodenpotential .....	2.341	2.408	2.476	2.501	
Kathodenpotential.....	1.410	1.571	1.642	1.668	

Tabelle VI.

Calciumnitrat (5.6 g in 100 g) Amylalkohol. Kathode Quecksilber. 25°.

Stromdichte 10-5 Ampère .....	0.391	1.132	1.52	1.95
Angelegte Spannung in Volt.....	3.001	5.105	6.085	7.091
Anodenpotential .....	1.062	1.403	1.454	1.454
Kathodenpotential .....	0.689	1.051	1.129	1.244
Stromdichte 10-5 Ampère.....	2.36	2.75	3.47	
Angelegte Spannung in Volt.....	8.032	9.044	10.709	
Anodenpotential .....	1.454	1.465	1.465	
Kathodenpotential.....	1.244	1.256	1.393	
Polarisation der Kathode in Volt..	0.946	0.973	0.975	0.970

### 3. Versuche zur Abscheidung von Calcium aus Amylalkohol. (Gärungsamylalkohol.)

Als Elektrolyt wurde wasserfreies Calciumnitrat gewählt und dessen Löslichkeit in Amylalkohol bestimmt.

100  $\text{cm}^3$  Amylalkohol lösen 5.6 g Calciumnitrat.

Die Versuche, das Calcium aus der Lösung von Calciumnitrat abzuscheiden, führten nicht zum Ziele. Sowohl auf der Platinkathode



als auch an der Hg-Kathode war eine Abscheidung nicht zu erreichen. An der Platinkathode bildet sich wohl ein schwarzer Überzug, doch zeigt die Messung der Polarisation ohne Stromdurchgang, daß es kein metallisches Ca sein kann. Die Zersetzungsspannung beträgt ungefähr 2·6 Volt; der kathodische Zersetzungspunkt liegt bei zirka 1·35 Volt, der anodische bei +2·25 Volt (gegen eine Ag/Amylalkoholelektrode 0·032 g AgNO<sub>3</sub>). Zum Vergleiche wurde die Kette:

Ca/(CaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Amylalkohol/AgNO<sub>3</sub>/Ag gemessen.  
Amylalkohol

Der erhaltene Wert von 2·8 Volt ist viel höher als der kathodische Zersetzungspunkt.

Ebensowenig führte die Abscheidung an der Hg-Kathode zum Ziel, die Messung war in diesem Falle sehr schwierig, da sich auf dem Quecksilber leicht eine nicht leitende Haut bildet, welche den Stromdurchgang unregelmäßig macht.

Zersetzungsspannung .....	zirka 2·7 Volt
Kathodenzersetzungs- punkt .....	» 1·2 »
Anodenzersetzungs- punkt .....	1·4 »

#### 4. Abscheidung des Silbers aus Lösungen von AgNO<sub>3</sub>, in Amylalkohol, Acetonitril, Chinolin und Anilin.

Die Abscheidung des Silbers gelingt aus den meisten Lösungsmitteln leicht. Die Bestimmung der Abscheidungspotentiale des Silbers haben wir hauptsächlich zu dem Zwecke durchgeführt, um festzustellen, ob Silberelektroden in den genannten Lösungsmitteln tatsächlich reversible Lösungspotentiale liefern, was für uns, für eine erst zu veröffentlichende Arbeit über Ag-Konzentrationsketten in nichtwässrigen Lösungen, zu erfahren von Bedeutung ist.

Als Bezugselektrode wurde jeweils eine Ag-Elektrode in einer Lösung von AgNO<sub>3</sub> 0·1 n<sup>1</sup> in dem betreffenden Lösungsmittel verwendet.

##### a) Silber aus Amylalkohol.

Die Elektrolyse wurde mit der gesättigten Lösung (0·032 norm.) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt und in Tafel 1 graphisch veranschaulicht.

Das Silber scheidet sich an der Kathode schön krystallin ab. Der Zersetzungspunkt liegt bei 1·0 Volt. Die Kathode ist eine Spur negativer als die Silber-Amylalkohol-Bezugselektrode (Tabelle VIIa und VII b), Fig. 1.

<sup>1</sup> Nur in Amylalkohol eine 0·032 cm<sup>3</sup> Lösung.

Der anodische Zersetzungspunkt und der Gesamtzersetzungs-  
punkt fallen fast zusammen.

Tabelle VII a.

$\text{AgNO}_3$  0.032 norm. in Amylalkohol 20°.

Stromdichte 10-4 Ampère.....	0.004	0.153	0.341	0.703	1.032
Angelegte Spannung in Volt...	0.445	0.853	1.213	1.610	1.982
Anodenpotential .....	0.304	0.753	0.909	1.023	1.110
Kathodenpotential.....	0.006	0.008	0.011	0.017	0.016
Stromdichte 10-4 Ampère.....	1.716	2.579	3.661	4.500	
Angelegte Spannung in Volt...	2.503	3.256	4.177	4.888	
Anodenpotential .....	1.149	1.223	1.259	1.383	
Kathodenpotential.....	0.057	0.083	0.085	0.092	

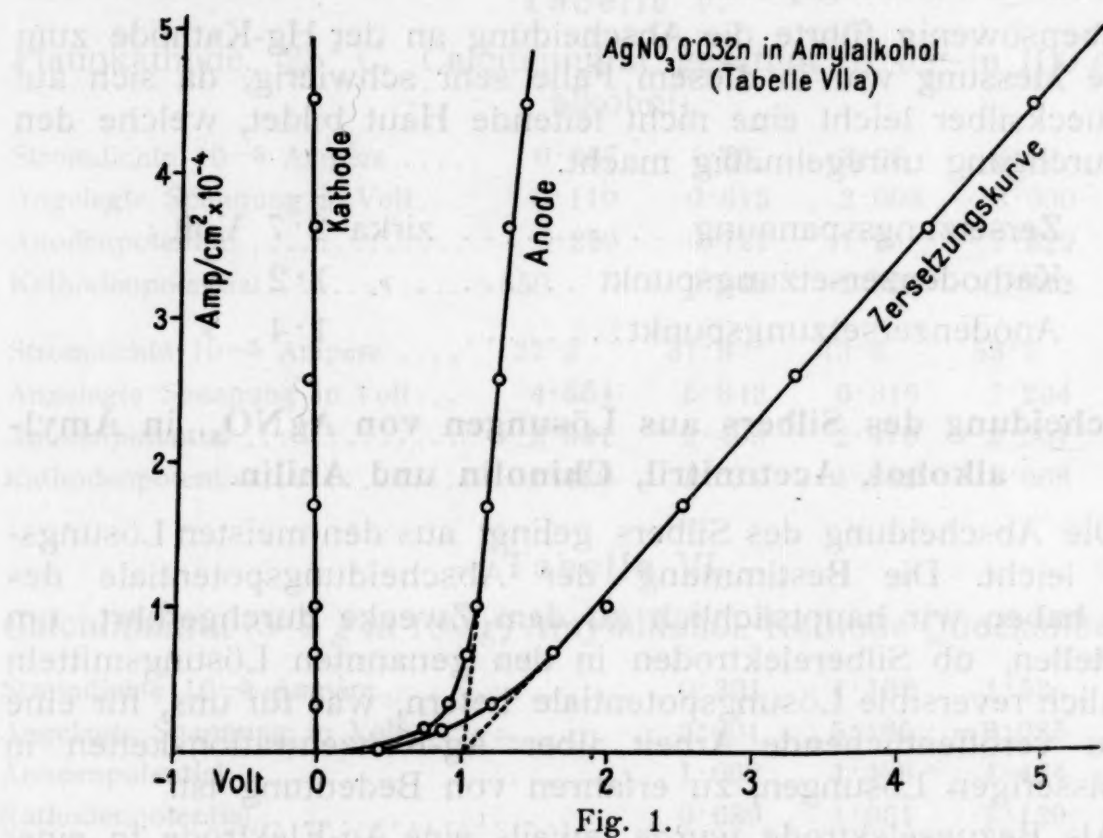


Fig. 1.

Tabelle VII b.

$\text{AgNO}_3$  0.032 norm. bei 20° C.

Stromdichte 10-5 Ampère.....	2.061	5.8	9.28	10.29
Angelegte Spannung in Volt .....	0.276	0.651	1.702	1.926
Anodenpotential .....	0.081	0.765	0.915	1.017
Kathodenpotential.....	0.007	0.009	0.014	0.016
Stromdichte 10-5 Ampère .....	16.88	18.53	22.63	26.72
Angelegte Spannung in Volt .....	2.429	2.513	2.805	3.121
Anodenpotential .....	1.034	1.045	1.057	1.085
Kathodenpotential.....	0.016	0.055	0.048	0.057
Stromdichte in 10-5 Ampère.....	32.31	38.7	44.1	50.6
Angelegte Spannung in Volt .....	3.552	4.015	4.410	4.980
Anodenpotential .....	1.134	1.230	1.277	1.334
Kathodenpotential.....	0.048	0.059	0.059	0.067



## b) Silber aus Acetonitril.

Das Silber scheidet sich in krystalliner Form ab.

Die Gesamtzersetzungsspannung liegt bei 1·15 Volt

Der anodische Zersetzungspunkt » » +1·1 »

Der kathodische Zersetzungspunkt » » +0·05 »

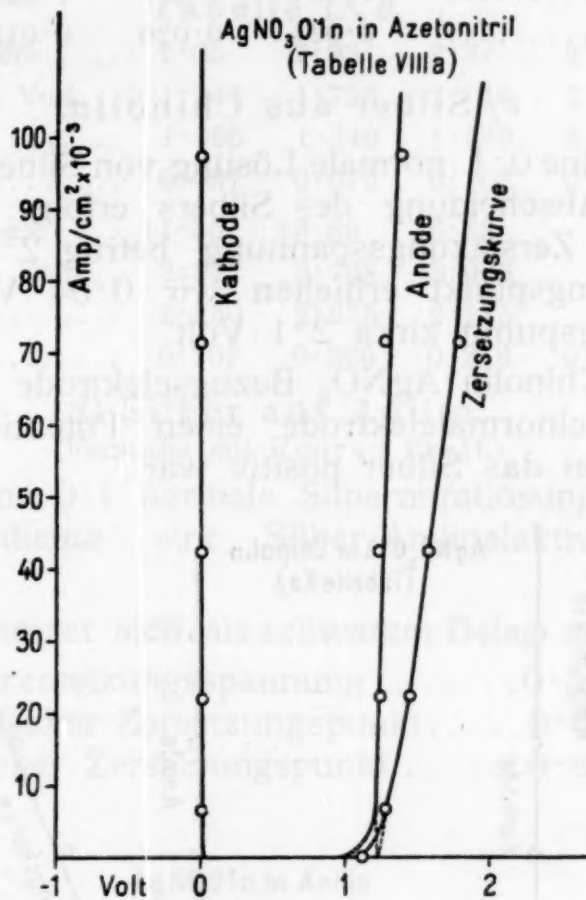


Fig. 2.

Tabelle VIII a.

Silbernitrat 1 normal. 25° in Acetonitril.

Stromdichte 10 <sup>-3</sup> Ampère .....	0·002	0·011	0·156	6·68
Angelegte Spannung in Volt .....	0·092	0·834	1·125	1·221
Anodenpotential .....	0·237	0·802	1·019	1·101
Kathodenpotential .....	0·067	0·024	0·016	0·015
Stromdichte 10 <sup>-3</sup> Ampère .....	22·3	42·1	71·8	97·6
Angelegte Spannung in Volt .....	1·418	1·586	1·782	1·882
Anodenpotential .....	1·200	1·251	1·303	1·376
Kathodenpotential .....	0·016	0·015	0·015	0·015

Polarisation der Kathode 0·015.

Tabelle VIII b.

Stromdichte $10^{-3}$ Ampère .....	0·051	0·154	0·380	0·981	3·970
Angelegte Spannung in Volt...	1·004	1·080	1·126	1·146	1·178
Anodenpotential .....	1·215	1·389	1·389	1·404	1·404
Kathodenpotential.....	0·055	0·024	0·024	0·026	0·024
Stromdichte $10^{-3}$ Ampère .....	6·08	12·35	26·02	35·3	46·3
Angelegte Spannung in Volt...	1·212	1·322	1·489	1·535	1·602
Anodenpotential .....	1·404	1·450	1·520	1·520	1·562
Kathodenpotential.....	0·024	0·026	0·018	0·015	0·018

## c) Silber aus Chinolin.

Es wurde eine 0·1 normale Lösung von Silbernitrat in Chinolin verwendet. Die Abscheidung des Silbers erfolgt in Chinolin nicht sehr schön. Die Zersetzungsspannung betrug 2·15 Volt, für den Kathodenzersetzungspunkt erhielten wir 0·04 Volt und für den Anodenzersetzungspunkt zirka 2·1 Volt.

Die Silber-Chinolin  $\text{AgNO}_3$  Bezugselektrode zeigte gegen die wässrige Kalomelnormalelektrode einen Potentialunterschied von 0·521 Volt, wobei das Silber positiv war.

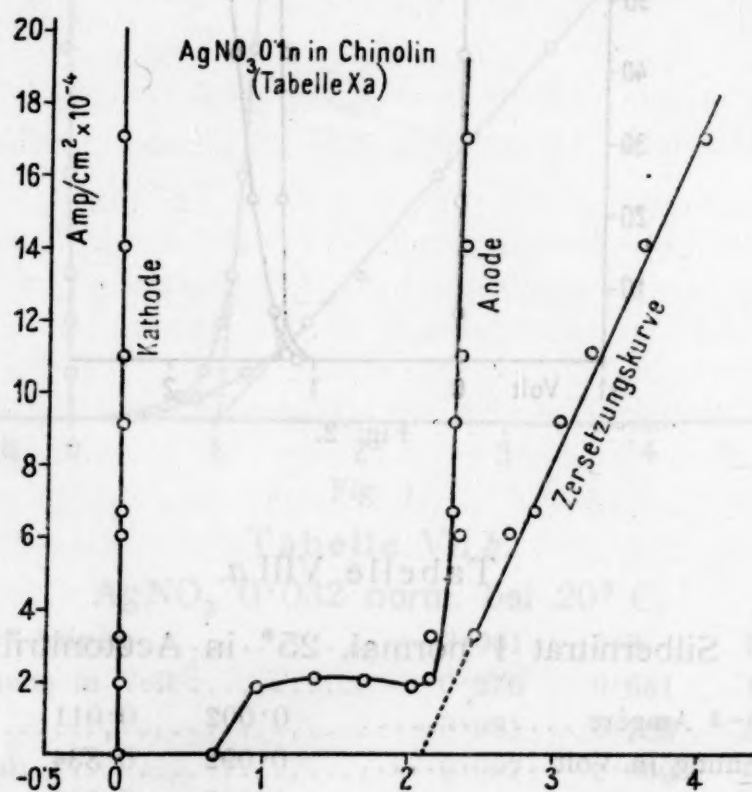


Fig. 3.

Tabelle IX a.

Silbernitrat in Chinolin gesättigt (5·58 g in 100 cm<sup>3</sup> L.).

Stromdichte $10^{-4}$ Ampère .....	0·20	1·85	2·05	2·05
Angelegte Spannung in Volt .....	0·664	0·946	1·381	1·706
Anodenpotential .....	2·032	2·032	2·145	2·145
Kathodenpotential.....	0·025	0·031	0·025	0·025



Stromdichte $10^{-4}$ Ampère .....	3.29	5.96	6.71	9.46
Angelegte Spannung in Volt .....	2.454	2.696	2.844	3.049
Anodenpotential .....	2.145	2.341	2.294	2.305
Kathodenpotential .....	0.049	0.123	0.147	0.153
Stromdichte $10^{-4}$ Ampère .....	11.64	14.0	17.5	
Angelegte Spannung in Volt .....	3.245	3.606	4.034	
Anodenpotential .....	2.356	2.356	2.356	
Kathodenpotential .....	0.153	0.156	0.204	

Tabelle IX b.

Stromdichte $10^{-4}$ Ampère .....	1.05	2.93	2.37	2.89	4.52	7.58
Angelegte Spannung in Volt .....	1.344	1.752	2.014	2.584	2.841	3.182
Anodenpotential .....	1.055	1.248	1.529	2.182	2.271	2.230
Kathodenpotential .....	0.081	0.079	0.102	0.114	0.154	0.139
Stromdichte $10^{-4}$ Ampère .....	11.35	13.89	16.88			
Angelegte Spannung in Volt .....	3.572	3.798	3.996			
Anodenpotential .....	2.230	2.275	2.275			
Kathodenpotential .....	0.207	0.205	0.248	0.231	0.237	

## d) Silber aus Anilin.

(Versuche mit Konrad Prett.)

Es wurde eine 0.1 normale Silbernitratlösung verwendet. Als Normalelektrode diente eine Silber-Anilinelektrode mit 0.1 n Silbernitrat.

Das Silber scheidet sich als schwarzer Belag an der Kathode ab.

Gesamtzersetzungsspannung ..... 0.5 Volt

Kathodischer Zersetzungspunkt ..... 0.6 »

Anodischer Zersetzungspunkt ..... 0.6 »

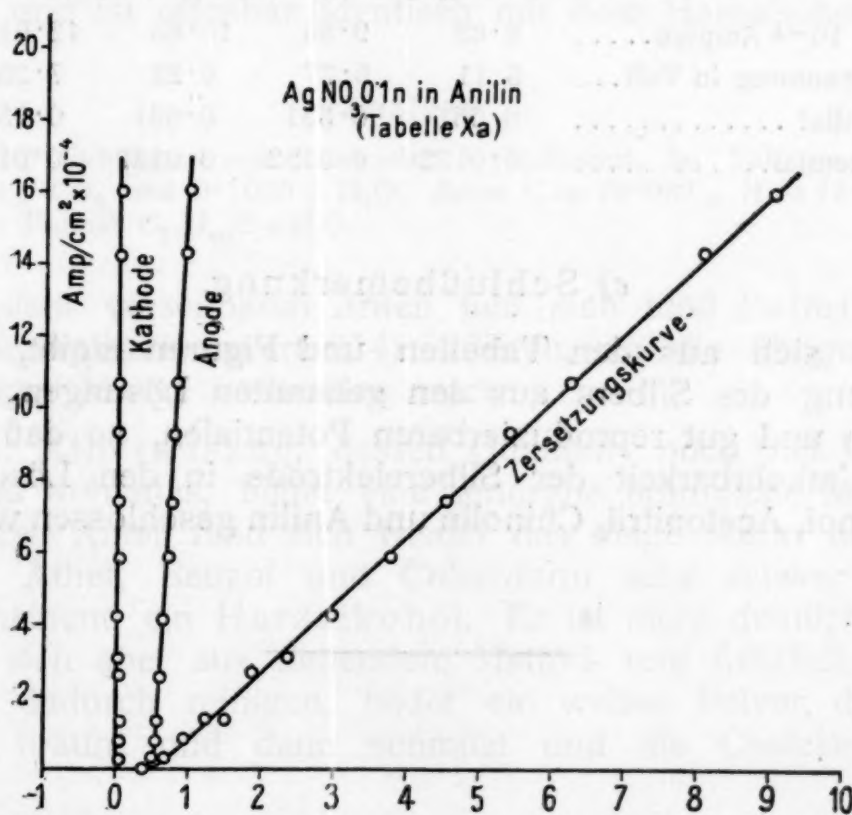


Fig. 4.

Tabelle X a.

0.1 n AgNO<sub>3</sub> Anilin.

Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	0.000	0.324	0.831	1.38	1.32
Angelegte Spannung in Volt...	0.383	0.614	0.903	1.19	1.465
Anodenpotential .....	0.564	0.564	0.570	0.570	0.572
Kathodenpotential .....	0.0144	0.0144	0.0144	0.0144	0.0144
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	2.65	3.13	4.25	5.93	7.45
Angelegte Spannung in Volt...	1.85	2.31	2.92	3.74	4.51
Anodenpotential .....	0.631	0.645	0.736	0.756	0.786
Kathodenpotential .....	0.0143	0.0143	0.0144	0.0144	0.0144
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	9.30	10.7	14.3	16.7	
Angelegte Spannung in Volt...	5.41	6.17	8.06	9.00	
Anodenpotential .....	0.793	0.793	0.912	0.932	
Kathodenpotential .....	0.0144	0.0141	0.0142	0.0142	0.0145

Tabelle X b.

Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	1.00	0.123	0.638	1.421	2.32
Angelegte Spannung in Volt...	0.356	0.501	0.738	1.18	1.770
Anodenpotential .....	0.233	0.386	0.386	0.387	0.388
Kathodenpotential .....	0.0132	0.0132	0.0132	0.0132	0.0132
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	3.45	4.37	5.46	6.16	7.09
Angelegte Spannung in Volt...	2.28	2.82	3.39	3.75	4.27
Anodenpotential .....	0.385	0.385	0.421	0.501	0.551
Kathodenpotential .....	0.0132	0.0132	0.0136	0.0136	0.0136
Stromdichte 10 <sup>-4</sup> Ampère .....	8.62	9.85	10.63	12.61	14.30
Angelegte Spannung in Volt...	5.11	5.77	6.22	7.25	7.84
Anodenpotential .....	0.551	0.531	0.631	0.750	0.783
Kathodenpotential .....	0.0132	0.0132	0.0132	0.0132	0.0140

## e) Schlußbemerkung.

Wie sich aus den Tabellen und Figuren ergibt, erfolgt die Abscheidung des Silbers aus den genannten Lösungen bei streng definierten und gut reproduzierbaren Potentialen, so daß mit Recht auf die Umkehrbarkeit der Silberelektrode in den Lösungsmitteln Amylalkohol, Acetonitril, Chinolin und Anilin geschlossen werden darf.



# Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

## V. Mitteilung

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1924)

Im Anschlusse an frühere Untersuchungen<sup>1</sup> berichte ich im folgenden über die chemische Zusammensetzung der *Prosopanche Burmeisteri* de Bary (syn. *Hydnora americana* R. Br.) aus der Familie der Hydnoraceen. Das schwer erreichbare Material ist mir durch die freundliche Bemühung des Herrn Ing. Anton Barta in Rio Santiago zugänglich gemacht worden, dem ich hierfür meinen herzlichsten Dank sage. Die Pflanze stammte aus einer Siedlung bei Mercedes, Provinz San Luis, in Argentinien. Die Menge des luftgetrockneten Materials betrug etwa 900 g.

1. Der Prozentsatz der in Petroläther löslichen Stoffe ist ungewöhnlich gering. Der unverseifbare Anteil des Rohfettes wurde aus Essigester umkrystallisiert; der in diesem Lösungsmittel schwerer lösliche Anteil, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet undeutlich begrenzte Blättchen vom Fp. 76 bis 77°, wahrscheinlich Cerylalkohol in nicht völlig reinem Zustande; der leichter lösliche Anteil krystallisiert aus Essigester und Petroläther in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen, zeigt den Fp. 133°, gibt die Phytosterinreaktionen und ist offenbar identisch mit dem Hesse'schen Phytosterin.

### Analyse:

0.0950 g Substanz, aus Essigester krystallisiert, im Vakuum getrocknet, gaben 0.2786 g CO<sub>2</sub> und 0.1035 g H<sub>2</sub>O, daher C = 79.98%, H = 12.10%, entsprechend der Formel C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O + H<sub>2</sub>O.

Aus dem verseifbaren Anteil ließ sich bloß Palmitinsäure (Fp. 61°, Neutralisationswert 214) isolieren, da die übrigen Säuren in zu geringer Menge vorhanden waren.

2. Der Ätherauszug, dessen Quantum noch viel kleiner ist als das des Rohfettes, bildet eine amorphe bräunliche Masse. Im unverseifbaren Anteil fand sich wieder das obige Sterin und ein in Petroläther, Äther, Benzol und Chloroform sehr schwer löslicher Stoff, anscheinend ein Harzalkohol. Er ist nicht deutlich krystallisiert, läßt sich aber aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol umfällen und dadurch reinigen, bildet ein weißes Pulver, das gegen 260° sich bräunt und dann schmilzt und die Cholestolreaktion

<sup>1</sup> Monatshefte, 44, p. 277 (1923).

liefert. Im verseifbaren Anteil konnten keine Harzsäuren, sondern nur Fettsäuren gefunden werden.

3. Der Alkoholauszug ist sehr reich an Tannoiden. Ein großer Teil davon bleibt ungelöst zurück, wenn man den Extrakt mit Wasser behandelt (Phlobaphene); von ihnen wird noch später zu sprechen sein. Die wässrige Lösung wurde zur Gewinnung des Gerbstoffes fraktioniert, mit Bleizuckerlösung gefällt, die erste Fraktion, die auch Bleisalze von organischen und anorganischen Säuren enthält, beseitigt und nur die Mittelpartie verwendet. Man zerlegte den in Wasser suspendierten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, dampfte dann die Lösung im Vakuum ein, extrahierte die glasig-spröde Substanz nach dem Pulvern mit Äther und Essigester zur Beseitigung von Begleitstoffen und nahm sie schließlich mit absolutem Alkohol auf, um Kohlehydrate abzutrennen. Schließlich wird die Lösung im Vakuum rasch eingedampft. Der Rückstand bildet eine glasige, schön rote, völlig amorphe Masse, die nach dem Zerreiben ein blaß ziegelrotes Pulver darstellt. Die Reaktionen der wässrigen Lösung sind folgende: Eisenchlorid: tiefgrüner Niederschlag, der sich, besonders beim Erwärmen, nach Braun verfärbt; Bleiacetat: gelbe Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Kaliumnitrit und Essigsäure: braune Fällungen; Calcium-, Strontium- und Baryumhydroxyd: bräunliche Niederschläge; Bromwasser: gelber Niederschlag; Zinnchlorid: gelbe Fällung; Gelatine—Salzsäure: käsiger Niederschlag; Formaldehyd—Salzsäure: flockige Fällung; Alkalien färben dunkel violettrot; eine nicht zu verdünnte Lösung wird durch starke Salzsäure weitgehend gefällt.

Der Gerbstoff gehört der Protokatechurreihe an; die sorgfältig geleitete Natronschmelze liefert, nach bekanntem Verfahren aufgearbeitet, Protokatechusäure, die durch den Fp. 198° und die qualitativen Reaktionen identifiziert wurde. Bei der Hydrolyse mit nicht zu verdünnten Mineralsäuren entsteht ein »Gerbstoffrot« von schön karminroter Nuance. Der Körper neigt ähnlich dem Quebrachogerbstoff sehr zur Phlobaphenbildung, die z. B. schon bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung eintritt. Dabei lassen sich deutlich zwei Stufen der Umwandlung beobachten. Die Phlobaphene der ersten Art sind in Wasser sehr wenig, in heißem Äthylalkohol (nicht in Methylalkohol) mit tiefroter Farbe löslich und bilden getrocknet ein dunkelziegelrotes Pulver. Die Phlobaphene der zweiten Art sind in Wasser gar nicht, in Alkohol äußerst schwer löslich, sie werden nur durch heiße Lauge mit violettbrauner Farbe in Lösung gebracht; getrocknet stellen sie ein dunkelbraunrotes Pulver dar. Zur Reinigung wurde das Phlobaphen I nach gewohnter Art in heißem Alkohol gelöst und durch Eingießen der Lösung in kalte verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt. Das Phlobaphen II wurde, da das Auflösen in Lauge chemische Veränderungen zur Folge haben konnte, nicht weiter gereinigt. Diese Phlobaphene sind die in der Pflanze (wenigstens im getrockneten Zustande) am reichlichsten vorhandenen Stoffe und machen zusammen mit den Gerb-



stoffen mehr als die Hälfte der Trockensubstanz aus. Sie sind auch die Ursache des auffallend hohen spezifischen Gewichtes des trockenen Materials.

#### Analyse:

Die Substanzen wurden im indifferenten Gasstrom bei 100° getrocknet; sie sind hygroskopisch (Wägung im geschlossenen Röhrchen); der geringe Aschengehalt, am höchsten beim Gerbstoff (etwa 0.50%), ist in Abzug gebracht.

Gerbstoff. 0.1054 g Substanz gaben 0.0455 g H<sub>2</sub>O und 0.2212 g CO<sub>2</sub>, somit H = 4.790%, C = 57.230%. 0.1981 g Substanz gaben 0.0870 g H<sub>2</sub>O und 0.4180 g CO<sub>2</sub>, daher H = 4.880%, C = 57.540%.

Phlobaphen I. 0.2083 g Substanz gaben 0.0823 g H<sub>2</sub>O und 0.4458 g CO<sub>2</sub>, daher H = 4.390%, C = 58.370%. 0.2010 g Substanz gaben 0.0796 g H<sub>2</sub>O und 0.4290 g CO<sub>2</sub>, somit H = 4.400%, C = 58.200%.

Phlobaphen II. 0.191 g Substanz gaben 0.0772 g H<sub>2</sub>O und 0.4112 g CO<sub>2</sub>, daher H = 4.490%, C = 58.710%. 0.2497 g Substanz gaben 0.0958 g H<sub>2</sub>O und 0.5390 g CO<sub>2</sub>, somit H = 4.260%, C = 58.870%.

Die Analysen wurden nur zu dem Zwecke ausgeführt, um über das Verhältnis der Phlobaphene zu den Gerbstoffen Aufschluß zu erhalten. Es ist merkwürdig, wie wenig S. heres man über die Natur der Phlobaphene weiß, obwohl diese Körper zu den weitverbreiteten und öfters in bedeutender Menge auftretenden Pflanzenstoffen zählen. Vielfach betrachtet man ihre Bildung aus Gerbstoffen als eine Oxydation, bald auch als Anhydridbildung oder Kondensation, bald wieder als Hydrolyse.<sup>1</sup>

Im vorliegenden Falle deuten mehrere Umstände darauf hin, daß die Phlobaphenbildung unter Wasserabspaltung vor sich geht. Die Analysenresultate allein sprechen zwar nicht ganz bestimmt für diese Auffassung, da die Verminderung an Wasserstoff etwas größer ist als einer einfachen Wasserabspaltung entspricht, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Die Zusammensetzung des Gerbstoffes entspricht annähernd der Formel C<sub>2n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>n</sub> mit den Werten H = 4.76% und C = 57.14%; setzt man (willkürlich) n = 15, also die Formel für den Gerbstoff C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>, dann ist das erste Anhydrid: C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub> mit den Werten H = 4.56%, C = 58.63%, was den Zahlen für das Phlobaphen II recht nahe kommt, nur wurde der H-Gehalt des letzteren um 0.2 bis 0.3% niedriger gefunden als zu erwarten war.

Abgesehen davon spricht gegen einen Oxydationsvorgang der Umstand, daß bei Behandlung der wässerigen Gerbstofflösung mit neutralen Oxydationsmitteln, z. B. 30prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, auch in der Hitze keine Phlobaphenabscheidung erfolgt. Diese tritt dagegen beim bloßen Kochen mit starkem Alkohol auch dann ein, wenn der Luftsauerstoff durch Kohlendioxyd verdrängt wird.

<sup>1</sup> Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 1882, p. 261; Dekker, Die Gerbstoffe. 1913, p. 432; Trier, Die Pflanzenstoffe. 1924, p. 278.

Ob die mit Mineralsäuren entstehenden »Gerbstoffrote« (Säurephlobaphene) mit den obigen Phlobaphenen identisch sind, ist ungewiß und bei glukosidischen Gerbstoffen unwahrscheinlich. Im vorliegenden Falle läßt sich bei Anwendung von Salzsäure beobachten, daß die schwerlöslichen Körper umso rascher ausfallen und umso dunkler gefärbt sind, je konzentrierter die Säure ist. Man erhält je nach Umständen Stoffe von karminroter bis schwarzbrauner Farbe.

Soweit aus der spärlichen Literatur<sup>1</sup> ersichtlich ist, dürfte ein großer Gehalt an Tannoiden für die Hydnoraceen charakteristisch sein. Auch die Wirtspflanze (*Prosopis Algarobilla*, Familie Mimosoideen) dürfte Gerbstoff führen.<sup>2</sup>

Die von der oben erwähnten Bleifällung der Gerbstoffe abfließende Lösung wurde entbleit und eingeeignet. Sie enthält erhebliche Mengen Invertzucker (Nachweis: Reduktion der Fehling'schen Lösung, Phenylglukosazon vom Fp. 204°, Linksdrehung) und eine durch Kaliumquecksilberjodid in langen feinen Nadeln fällbare Base, anscheinend nicht identisch mit Cholin, wegen zu geringer Menge nicht identifizierbar.

4. Der Wasserauszug bietet nichts Bemerkenswerthes. Polysaccharide sind nur in ungewöhnlich geringer Menge nachweisbar, so daß eine nähere Untersuchung unterbleiben mußte. Außerdem fanden sich noch kleine Mengen Chlorkalium und eines organisch-sauren Kalisalzes (Weinstein?).

#### Quantitative Bestimmungen (Prozente der Trockensubstanz):

In Petroläther lösliche Stoffe .....	0·89	Freie Säure (als KOH).....	1·69
In Äther lösliche Stoffe.....	0·31	Reduzierender Zucker .....	1·42
In 96 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> igem Alkohol lösliche Stoffe	15·81	Gesamtstickstoff .....	1·49
Sämtliche in Wasser > >	26·40	Rohfaser .....	8·86
In Wasser lösliche Mineralstoffe ..	2·42	Gesamtasche .....	10·45

Der Wert für die Gesamtasche ist wegen hartnäckig anhaftender, feiner Sandteilchen wesentlich zu hoch. Von einer Bestimmung der Tannoide mußte abgesehen werden, da der Großteil derselben in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist (s. oben).

<sup>1</sup> Dekker, Die Gerbstoffe. 1913, p. 439.

<sup>2</sup> Ebenda, p. 169.

seine  
trach  
deren  
besag  
seine  
kann  
räum  
welc  
eines  
gelös  
aber  
Dies  
auch  
der  
nur  
heter  
Rolle  
Meth  
Zahl  
der  
Diffu  
der  
selb  
groß  
schw  
stär  
schl  
die  
zue  
und



## Heterogene Kinetik gelöster Gase.

### I. Die Abgabe von Kohlendioxyd aus wässriger Lösung an einen indifferenten Gasblasenstrom

Von

Friedrich Pollak

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1924)

Über den Gleichgewichtszustand zwischen einem Gas und seiner gesättigten Lösung besitzen wir, normales Verhalten des betrachteten Stoffes vorausgesetzt, klare und sichere Vorstellungen, deren mathematischer Ausdruck das Henry'sche Gesetz ist. Dieses besagt bekanntlich, daß der osmotische Druck des gelösten Gases seinem Partialdruck im Gasraum proportional ist, beziehungsweise kann man bei Gültigkeit der Gasgesetze für beide Drucke die räumlichen Konzentrationen einsetzen. Über die Vorgänge hingegen, welche zu dem Gleichgewichtszustand führen, also über die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit und über das Entweichen eines gelösten Gases aus seiner Lösung sind zwar Vorstellungen entwickelt, aber durchaus noch nicht in einwandfreier Weise bestätigt worden. Dieser unbefriedigende Stand unserer Kenntnisse findet sich wohl auch auf anderen Gebieten der Reaktionskinetik, aber die Aufklärung der Wechselwirkung zwischen Gasen und Flüssigkeiten wird nicht nur dadurch besonders schwierig, daß es sich um Vorgänge im heterogenen System handelt, bei denen also die Oberfläche eine Rolle spielt, sondern auch dadurch, daß einwandfreie experimentelle Methoden nicht leicht zu finden sind. Für die Kinetik der großen Zahl heterogener Systeme ist die Annahme entwickelt worden, daß der Vorgang, der die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, ein Diffusionsvorgang ist, auf welchen daher die Differentialgleichungen der Diffusion Anwendung zu finden haben. Die chemische Reaktion selbst geht mit einer im Vergleich zur Diffusion praktisch unendlich großen Geschwindigkeit vor sich. Dieser Vorgang und seine Geschwindigkeit können aber nicht beobachtet werden, weil, selbst bei stärkster Rührung, an der Grenzfläche stets eine dünne Übergangsschicht adhäriert, welche sich der Rührung entzieht, und in welcher die Diffusion stattfindet. Diese Hypothese für Systeme fest-flüssig zuerst von Noyes und Whitney<sup>1</sup> am besonderen Falle aufgestellt und von Nernst<sup>2</sup> verallgemeinert, wurde am experimentellen Material

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689 (1897).

<sup>2</sup> „ „ „ 47, 52 (1904).

verschiedener Forscher geprüft und bestätigt. Man kann dann umgekehrt unter der Annahme dieser Hypothese aus den gemessenen Werten für die Geschwindigkeit und der als bekannt vorausgesetzten Diffusionskonstante sowie der wirksamen Oberfläche die Dicke der adhärierenden Schicht berechnen. Auf die uns hier interessierenden Systeme flüssig-gasförmig ist diese Hypothese zum Beispiel von Julius Meyer<sup>1</sup> angewendet worden, ferner von W. A. Roth,<sup>2</sup> bei welchen jedoch, wie nebenbei bemerkt sei, die Differentialgleichungen insofern unrichtig angesetzt sind, daß als Momentankonzentration die Anfangskonzentration vermindert um die bereits wegdiffundierte Menge eingesetzt ist. In letzter Zeit verwendet den Diffusionsansatz u. a. Fricke.<sup>3</sup> Etwas verändert findet sich die Diffusionsvorstellung bei Luther und Mac Dougall,<sup>4</sup> welche zu beiden Seiten der Grenzfläche Gleichgewichtskonzentrationen annehmen und die Diffusion von der Grenzfläche weg als für die Geschwindigkeit maßgebend ansehen. Dies verändert nur die numerischen Werte der Zahlenrechnung, aber nicht das Wesen der Auffassung. Prinzipiell nicht verschieden ist auch der Ansatz für den Vorgang beim Durchtritt von Gas durch eine Flüssigkeitsoberfläche bei Ch. Bohr,<sup>5</sup> welcher von der dynamischen Auffassung des Gleichgewichtszustandes ausgeht und den Absorptionskoeffizienten eines Gases als Verhältnis zweier anderer Konstanten betrachtet, die er als Evasions- und Invasionskoeffizienten bezeichnet. Die Form seiner Gleichungen entspricht der Diffusionsauffassung. Dagegen weicht die experimentelle Methodik Bohr's insofern von der der übrigen genannten Autoren ab, daß diese den Gasaustausch zwischen der Flüssigkeit und durchperlenden Blasen betrachten, während Bohr Gasströme über die unbewegte Oberfläche der Flüssigkeit bläst und für möglichste Ausschaltung von Diffusionsvorgängen in der Lösung durch kräftige mechanische Rührung sorgt. Bei den anderen Autoren wird die freie Flüssigkeitsoberfläche als Durchgangsfäche für das Gas nicht berücksichtigt, obwohl sie im allgemeinen neben den Oberflächen der Blasen nicht zu vernachlässigen ist. Allen genannten Arbeiten gemeinsam ist die Nichtberücksichtigung des über der Flüssigkeit befindlichen Gefäßraumes, welcher bei der Betrachtung der Gasabgabe durch eine Lösung als mehr oder weniger wirksames Reservoir für das ausgeströmte Gas angesehen werden muß.

Im nachfolgenden soll über einige Versuche berichtet werden, welche bezweckten, unter Verbindung der Gasblasenmethode mit der Berechnungsweise Bohr's und Berücksichtigung der beiden zuletzt erwähnten Umstände, die Gesetzmäßigkeiten der Gasabgabe aus wässerigen Kohlendioxydlösungen an einen indifferenten Gasstrom festzustellen.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 249 (1909).

<sup>2</sup> „ „ „ 15, 328 (1909).

<sup>3</sup> „ „ physik. Chem. 104, 363 (1923).

<sup>4</sup> „ „ „ 62, 206 (1908).

<sup>5</sup> Ann. d. Physik, 68 (304), 500 (1899).



## I. Experimenteller Teil.

### 1. Allgemeines.

Wenn es sich darum handelt, den Vorgang in der Phasengrenzfläche und seine Geschwindigkeit experimentell zu beobachten, so ist es notwendig, die eventuell langsameren Diffusionsvorgänge in den beiden Phasen selbst auszuschalten. Die hierzu notwendige Rührung in der Flüssigkeit kann bei entsprechend gewählter Form des Gefäßes der durchperlende Blasenstrom selbst besorgen. Aber auch im Gasraum trägt, wie diesbezüglich angestellte Versuche glaubhaft erscheinen ließen, das durchströmende Gas unter derselben Bedingung in ausreichendem Maße zur Vermischung bei, deshalb wurden besondere Rührvorrichtungen nicht verwendet.

Es wurde darauf Rücksicht genommen, daß im Sinne der Nernst'schen Hypothese der Vorgang in der Grenzfläche eine außerordentlich große Geschwindigkeit haben könnte. Dem wurde bei der Wahl der analytischen Methode und der Konstruktion der Apparatur Rechnung getragen. Es sollten sowohl der Gasraum als auch das Flüssigkeitsvolumen während eines Versuches konstant gehalten und der Fortschritt der Reaktion, ohne diese selbst zu unterbrechen, festgestellt werden. Daher verbot sich eine Analyse im Reaktionsgefäß selbst, auch die Leitfähigkeitsmethode aus einem gleich zu erwähnenden Grunde.<sup>1</sup> Das abgegebene Gas wurde aus dem Reaktionsgefäß fortgeführt und in Absorptionsgefäßen zur Wägung gebracht. Die Bestimmung der Anfangskonzentrationen geschah dadurch, daß die Messungen stets von der gesättigten Gaslösung begannen, so daß bei bekannten Inhalten von Flüssigkeits- und Gasraum die eingeschlossenen Gasmengen aus dem bekannten Löslichkeitskoeffizienten berechnet werden konnten. Da nun festgestellt war, daß platinierete Platinoberflächen merkliche Mengen Gas adsorbieren,<sup>2</sup> mußte auf deren Anbringung zwecks Leitfähigkeitsmessungen verzichtet werden.

Die Führung der Reaktion vom Gleichgewichte weg muß bei jedem Versuch zumindest im Beginne desselben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Gegenreaktion — Eindringen des  $\text{CO}_2$ -Gases in die Lösung — bewirken, ein Umstand, welcher natürlich auch bei den Versuchen der genannten Forscher zu berücksichtigen war. Denn es ist im allgemeinen nicht möglich, eine Gaslösung ohne darüber befindliches ungelöstes Gas herzustellen und bei Unkenntnis der Größenordnung von Invasions- und Evasionskoeffizient vorausehen, wie schnell dieses Gas über der Lösung entfernt werden müßte, um die Invasion derartig klein zu machen, daß das System stets weit vom Gleichgewicht entfernt und die Geschwindigkeitsdifferenz der gegenläufigen Reaktionen so groß sei, daß eine sichere Berechnung möglich ist. Bohr sucht dies zu erreichen, indem er

<sup>1</sup> Optische Methoden könnten allenfalls in Betracht kommen.

<sup>2</sup> Unveröffentlichte Privatmitteilung von Herrn Prof. Klemenc.

einen Gasstrom mit »hinlänglicher« Geschwindigkeit über die Flüssigkeitsoberfläche hinwegsaugt. Bei der Blasenmethode kann man annehmen, daß durch die Trennungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeitsraum Invasion und Evasion gleichzeitig in vergleichbarem Grade stattfinden, während durch die Blasenoberfläche bei nicht zu langem Blasenweg, also kurzer Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit, nur die Evasion vor sich geht. Im folgenden soll deshalb die erstgenannte Trennungsfläche als Invasionsfläche, die Summe dieser und sämtlicher, während eines bestimmten Zeitintervalls die Flüssigkeit passierenden Blasenoberfläche als Evasionsfläche bezeichnet werden. Die Wirkung des durchgeleiteten Gasstromes besteht dann in zweierlei. Es wird ein Teil der Evasionsfläche, nämlich der auf die Blase entfallende stets erneuert und als Invasionsfläche unwirksam gemacht, wobei man es in der Hand hat, durch geeignete Maßnahmen diesen Teil der Evasionsfläche innerhalb gewisser Grenzen gegenüber dem auch als Invasionsfläche wirkenden bedeutend zu variieren. Außerdem führt der Gasstrom aus dem Gasraum des Reaktionsgefäßes Kohlendioxyd weg und vermindert dadurch ebenfalls die Invasionswirkung gegenüber dem Gleichgewichtszustande.

## 2. Das Reaktionsgefäß.

Auf Grund dieser Erwägungen wurde der nachstehend beschriebene Apparat konstruiert. Ein senkrecht stehendes zylindrisches Glasgefäß von zirka 30 cm Höhe und zirka 4.5 cm innerem Durchmesser diente als eigentliches Reaktionsgefäß. Im oberen Teile war ein Glasstopfen eingeschliffen, der drei Bohrungen besaß, die an Hand der Fig. 1 näher beschrieben werden sollen. An Bohrung I war ein Einleitungsrohr, das fast bis zum Boden reichte, angeschmolzen. Bohrung II diente zur Ableitung aus dem Gasraum, die horizontale Bohrung III war im Winkel von 120° gebogen, ihre Funktion wird aus den späteren Erörterungen klar werden. Ihre beiden Mündungen sowie die oberen der beiden anderen Bohrungen lagen in einer Ebene. In derselben Ebene hatte der Mantelschliff sechs Öffnungen in gleichen Abständen, welche außen Glasröhren trugen. Von diesen waren zwei nebeneinanderliegende (a) in der aus der Figur ersichtlichen Weise gabelförmig zusammengefaßt. Die zwei gegenüberliegenden (b) trugen je ein kleines, offenes Hg-Manometer, das dritte Paar (c) war in einiger Entfernung oberhalb des Stopfens in einem Glashahn unter 90° Abstand einmündend zusammengeführt (S in Fig. 3). Dieser Hahn war ein Schwanzhahn, der senkrecht auf die Schwanzbohrung und in einer Ebene mit ihrer oberen Öffnung noch eine gerade Bohrung besaß. Sein Mantelschliff trug den Einmündungsstellen der Rohre c gegenüberliegend je einen kurzen Rohransatz mit Schlaucholive.

Der zylindrische Teil des Reaktionsgefäßes trug auf seiner Außenwand eingezägt eine Millimeterteilung. Sein Rauminhalt im geschlossenen Zustande, abgelesen an dieser Teilung, sowie im ganzen mit Einschluß der Bohrung II, aber ohne den Inhalt des Einleitungsrohres und der Bohrung I, war ausgemessen.

Im Gebrauchszustande waren an das Gefäß Glas an Glas mittels kurzer Vakuumschläuche die übrigen Teile der Apparatur, und zwar bei A das gleich zu besprechende Strömungsmanometer, bei c die Absorptionsgefäße angeschlossen. Mittels einer geeigneten Aufhängevorrichtung war es in einen elektrisch geheizten und regulierten, großen, gläsernen Thermostaten eingesenkt, so zwar, daß die Rohre a und A gänzlich, die Rohre b bis über die Ansatzstellen der Manometer hinaus sich im Wasser befanden. Die Manometer selbst ragten nur mit ihren offenen Enden über den Wasserspiegel. So konnte das Gefäß, ohne es aus dem Thermostaten zu entfernen, geöffnet, gefüllt oder mittels Hebers entleert werden. Im Gebrauchszustande jedoch



befanden sich alle Leitungen, so weit nötig, im Wasserbad. Die lichte Weite der Röhren und der Hahnbohrungen betrug 4 bis 5 mm, was, wie festgestellt wurde, für ein praktisch reibungsloses Strömen der Gase genügend war.

### 3. Der Gasstrom und die Messung seiner Geschwindigkeit.

Stickstoff wurde einem Stahlzylinder mittels eines Le Rossignol-Ventils entnommen, strömte durch eine Reinigungs-, beziehungsweise Trocknungsapparatur,

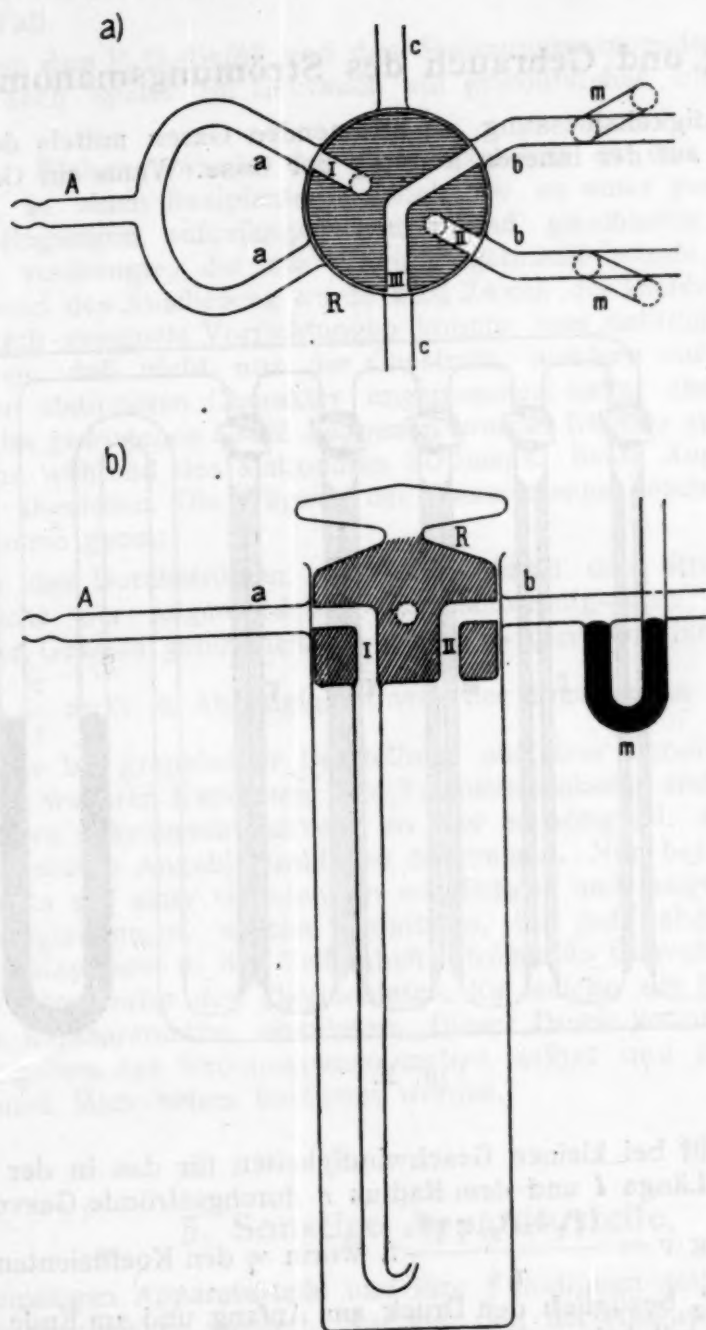


Fig. 1.

und zwar ein langes Natronkalkrohr, ein langes Chlorcalciumrohr, eine große, mit Glasperlen beschickte Schwefelsäurewaschflasche und ein Rohr mit Schliff, in welchem sich ein Schiffchen mit Phosphorpentoxyd befand, und trat sodann in ein fünffaches Strömungsmanometer, welches in demselben Thermostaten eingesenkt war wie das eigentliche Reaktionsgefäß. Das Strömungsmanometer hatte die in der Fig. 2 skizzierte Form. I war die weiteste, V die engste Kapillare. Um den Apparat kompensiös und gleichzeitig die Kapillaren möglichst lang zu machen, waren diese senkrecht zur Ebene des ganzen Apparates in Windungen hin und her geführt, wodurch erreicht

wurde, daß bei einer Länge von ungefähr 80 cm der einzelnen Kapillare die Gesamthöhe des Apparates nur 22 cm betrug. Auch das nach unten führende Zuleitungsrohr *B* besaß ähnliche Windungen, wodurch eine bessere Vorwärmung des Stickstoffes erzielt werden sollte. Der Stand des Quecksilbers in den Manometerschenkeln wurde an einer dahinter angebrachten Millimeterskala abgelesen. Durch Hähne konnten die einzelnen Kapillaren ein- oder ausgeschaltet werden. Der Apparat wurde für trockenen Stickstoff geeicht, und zwar in der folgenden Weise, die etwas ausführlicher beschrieben werden soll, weil die Methode der Eichung für die nachherige Auswertung der Angaben des Manometers wesentlich ist.

#### 4. Eichung und Gebrauch des Strömungsmanometers.

Die Geschwindigkeitsmessung an strömenden Gasen mittels des Strömungsmanometers beruht auf der inneren Reibung der Gase. Wenn ein Gas durch eine

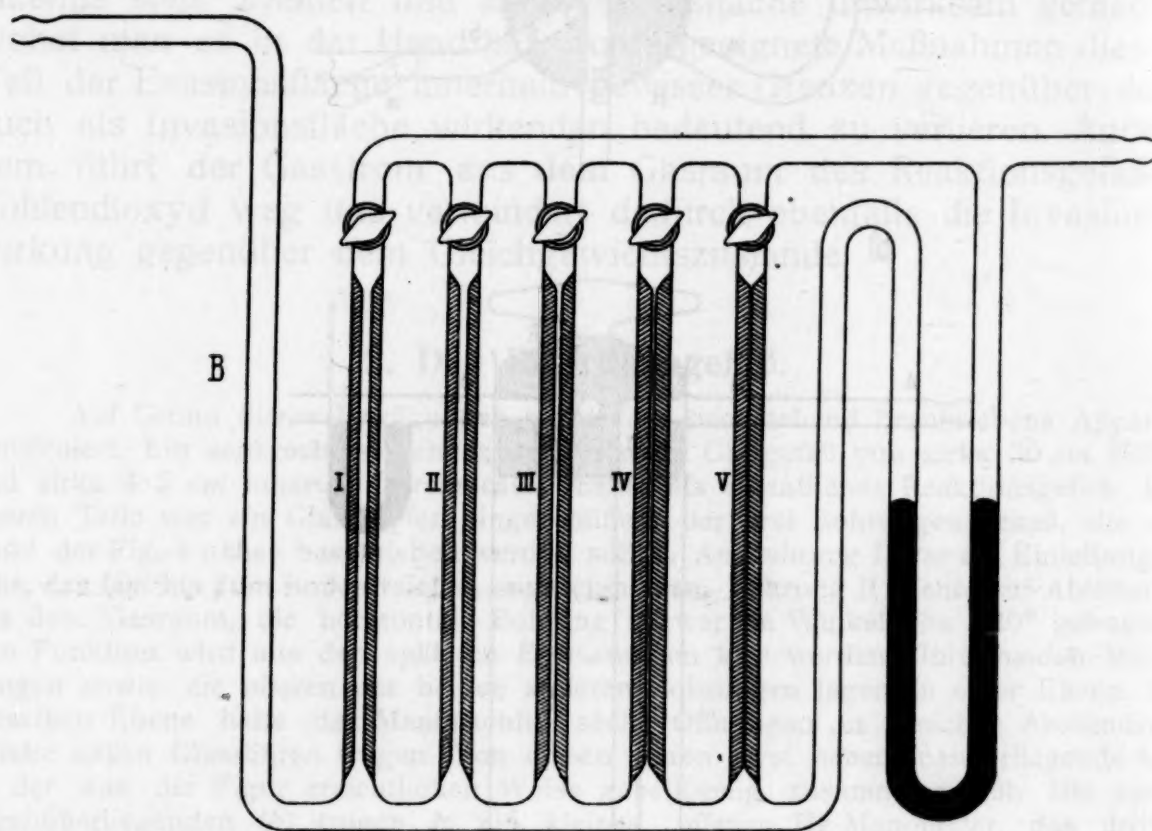


Fig. 2.

Kapillare strömt, so gilt bei kleinen Geschwindigkeiten für das in der Zeit  $t$  durch die Kapillare von der Länge  $l$  und dem Radius  $r$  durchgeströmte Gasvolumen  $v$  die Poiseuill'sche Gleichung  $v = \frac{(P_1 - P_2) \pi r^4}{\eta l} t$ , worin  $\eta$  den Koeffizienten der inneren Reibung und  $P_1$  und  $P_2$  bezüglich den Druck am Anfang und am Ende der Kapillare bedeuten. Das Gesetz gilt bekanntlich auch für Flüssigkeiten. Es besteht aber der Unterschied, daß bei den praktisch inkompressiblen Flüssigkeiten das Volumen ohneweiters bestimmt ist, während bei Gasen noch der Druck angegeben werden muß, unter welchem es gemessen wird. Die obige Form der Gleichung liefert das Volumen unter dem Druck  $\frac{P_1 + P_2}{2}$ .<sup>1</sup> Es genügt daher zur Bestimmung des durchgeströmten Gasvolumens nicht die Angabe der Druckdifferenz wie bei Flüssigkeiten, sondern es muß auch noch der Druck wenigstens an einem Ende der Kapillare

<sup>1</sup> Vgl. O. E. Meyer, Ann. d. Physik, 148 1 (1873).



selbst gegeben sein. Deshalb ist sowohl bei der Eichung als auch bei der nachherigen Anwendung des Strömungsmanometers stets der herrschende Barometerstand und die Druckverhältnisse in der gesamten Apparatur zu berücksichtigen. Was die Konstante  $\eta$  der Formel betrifft, so ist sie nach der Theorie vom Druck unabhängig, hingegen besteht Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar ist  $\eta$  proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Wenn dieser Einfluß auch nicht allzu groß ist,<sup>1</sup> so wurde trotzdem, wie bereits erwähnt, das Strömungsmanometer in demselben Thermostaten gehalten wie das eigentliche Reaktionsgefäß, da hierdurch gleichzeitig die Vorwärmung des Stickstoffs besorgt wurde. Auch bei der Eichung war dies der Fall.

Zwischen dem  $P_2O_5$ -Gefäß und dem Strömungsmanometer war sowohl bei der Eichung als auch später im Gebrauch ein gewöhnliches offenes Manometer eingeschaltet.

Bei der Eichung wurde das Gas, nachdem es das Strömungsmanometer passiert hatte, in einen Rezipienten geleitet, wo es unter gemessenen Druck- und Temperaturbedingungen aufgefangen wurde und gleichzeitig eine entsprechende Wassermenge verdrängte, die zur Wägung gebracht wurde. Die Temperatur des Wassers während des Ausfließens wurde zum Zweck der Dichtebestimmung ebenfalls gemessen. Durch geeignete Vorrichtungen konnte, was natürlich sehr wesentlich ist, erreicht werden, daß nicht nur der Gasstrom, sondern auch das Ausfließen des Wassers einen stationären Charakter angenommen hatte, ehe mit dem Auffangen des letzteren im gewogenen Gefäß begonnen wurde. Ebenso erfolgte die Beendigung des Auffangens während des stationären Strömens. Beide Augenblicke wurden an einer Stopuhr abgelesen. Die Wägung der Wassermenge geschah auf einer Dezimalwaage auf Gramme genau.

Würde das Durchströmen des Gases durch das Strömungsmanometer im ganzen Bereiche der angewendeten Gasgeschwindigkeiten und Kapillaren dem Poiseuille'schen Gesetze gehorchen, so würde es genügen, für jede Kapillare einige wenige Werte  $\frac{v}{t} = G$  in Abhängigkeit von der abgelesenen Druckdifferenz zu bestimmen, welche bei graphischer Darstellung auf einer Geraden liegen müßten. Da jedoch bei den weiteren Kapillaren bald Turbulenzreibung eintritt, erhält man keine Geraden, sondern gekrümmte Kurven, so daß es nötig ist, zwecks genauer Interpolation eine größere Anzahl Punkte zu bestimmen. Nur bei der engsten Kapillare lagen die Punkte auf einer Geraden. In sorgfältiger und langwieriger Arbeit wurden Eichkurven aufgenommen, welche gestatteten, für jede abgelesene Druckdifferenz das durch die Kapillare in der Zeiteinheit strömende Gasvolumen (Stickstoff), und zwar bei der Temperatur des Thermostaten, für welche die Eichung galt, und dem Druck in der Kapillarenmitte, abzulesen. Dieser Druck konnte jederzeit durch Vergleich der Angaben des Strömungsmanometers selbst und des knapp davor angebrachten offenen Manometers bestimmt werden.

## 5. Sonstige Apparaturteile.

Die sonstigen Apparaturteile und ihre Funktionen sollen mit der Ausführung der Versuche beschrieben werden. Nur von den der Absorption und Wägung des Kohlendioxyds dienenden Teilen sei so viel gesagt, daß an die Rohre *b* je ein größeres, mit  $CO_2$  gesättigtem Chlorcalcium gefülltes und mit Glashähnen absperrbares U-Rohr angefügt war, dazu bestimmt, aus dem Reaktionsgefäß fortgeführten Wasserdampf und Tröpfchen aufzufangen. An diese konnten die eigentlichen Absorptionsgefäße angeschaltet werden, U-Röhren von 25 cm Länge und 1.5 cm Weite mit Glashähnen. Sie waren mit Natronkalk beschickt, der häufig gewechselt wurde, und wurden stets, mit trockenem Stickstoff gefüllt, nach der Schwingungsmethode bis auf 0.1 mg ausgewogen. In diesem Teile der Apparatur geschahen alle Verbindungen

<sup>1</sup> Die aufgenommenen Eichkurven für 15° und 30° C. waren praktisch identisch.

Glas an Glas durch leicht abstreifbare Kautschukschläuche. Diese Verbindungen hielten, wie ausprobiert wurde, einem inneren Überdruck von 20 mm Hg gegenüber dicht. Im übrigen wurden Vakuumschläuche verwendet. Alle Hähne und Schiffe wurden mit Kahlbaum'schen Vakuumfett gedichtet.

## 6. Beschreibung der Versuche.

Das Reaktionsgefäß wurde zum Teil mit destilliertem Wasser gefüllt und dieses mit  $\text{CO}_2$  aus der Bombe gesättigt. Das Einleiten geschah in mäßigem Strome mindestens 15 Stunden lang, um sichere Sättigung zu erzielen. Das Gas wurde hierbei durch den einen kurzen Ansatz *d* des Schwanzhahnes *S* eingeleitet, passierte die gerade Bohrung, stieg dann durch das eine Rohr *c* ab zum Stopfen *R* des Reaktionsgefäßes, trat durch die Bohrung *I* und das angeschmolzene Einleitungsrohr in die Flüssigkeit und verließ das Reaktionsgefäß durch die Bohrung *II*, das andere Rohr *c* und die Schwanzbohrung des Schwanzhahnes. Die Hähne *R* und *S* befanden sich also in der durch die Fig. 3 *c* angegebenen Stellung oder in der dazu spiegelbildlichen (mit der Apparateebene als Spiegelebene).

Der eigentliche Versuch begann damit, daß noch während der Sättigung mit  $\text{CO}_2$  die gewünschte Geschwindigkeit des Stickstoffstromes mittels des Le Rossignol-Ventiles und des Strömungsmanometers eingestellt wurde. Der Stickstoff passierte hierbei den Stopfen des Reaktionsgefäßes durch die horizontal gewinkelte Bohrung, das eine Rohr *b* und das daran geschaltete Chlorcalciumrohr (vgl. Fig. 3 *c*), indem er hierbei diesen Teil der Leitung von  $\text{CO}_2$  und Feuchtigkeit befreite.<sup>1</sup> Sobald angenommen werden konnte, daß dies erreicht war, wurde ein gebogenes Natronkalkrohr an die Leitung angesetzt, von welchem eine Schlauchverbindung zu einem Y-Rohr und von hier einerseits ins Freie, anderseits zu einem Druckregler führte. Dieser bestand aus einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr, dessen Mündung so weit unter die Wasseroberfläche eingelenkt wurde, wie dies bei der Mündung des Einleitungsrohres im Reaktionsgefäß der Fall war. Der andere Ast des Y-Rohres wurde hierbei durch ein kurzes Schlauchstück mit Quetschhahn verschlossen gehalten. Sobald der  $\text{N}_2$ -Strom konstant geworden war, wurde der  $\text{CO}_2$ -Strom abgesperrt, ohne seinen Zuführungsschlauch vom Apparat abzulösen. Dann wurde der Stopfen des Reaktionsgefäßes so gedreht, daß seine Einleitungsöffnung an das nächstbefindliche Rohr *a* anschloß (vgl. Fig. 3 *a* und *c*), und sobald die erste Blase in die Flüssigkeit eintrat, der zuletzt erwähnte Quetschhahn geöffnet und die Zeit abgelesen. Erst jetzt wurde der  $\text{CO}_2$ -Einleitungsschlauch vom Apparat abgenommen. Notiert wurden ferner der Stand des

<sup>1</sup> Es war dies eigentlich nur dann notwendig, wenn der Apparat zwecks Reinigung oder Wassereinfüllung geöffnet worden war. Sonst wurde mittels der Hähne der Chlorcalciumrohre, die nicht entfernt wurden, die Apparatur abgesperrt gehalten.



Barometers, des Strömungsmanometers, des Manometers davor, des kurzen Manometers hinter dem Reaktionsgefäß (welches nur den Zweck hatte, festzustellen, ob infolge zu dichter Füllung des Natronkalkrohres der Druck im Gasraum des Reaktionsgefäßes sich wesentlich vom Atmosphärendruck unterschied), der Stand des Flüssigkeitsspiegels und seine Höhe über der Mündung des Einleitungsrohres und die Blasen Zahl in der Zeiteinheit, letztere in der Weise, daß eine größere Anzahl Blasen abgezählt und gleichzeitig die Zeit mittels einer Stopuhr gemessen wurde. Gleichzeitig wurde aus den Rohren *c* das darin befindliche Kohlendioxyd entfernt: Das Rohr, welches jetzt durch den Stopfen des Reaktionsgefäßes abgesperrt war,<sup>1</sup> wurde durch die Schwanzbohrung des Hahnes *S* (vgl. Fig. 3 *b*) mittels eines Vakuumschlauches mit einem Zweiweghahn verbunden, der es gestattete, dieses Rohr *c* abwechselnd mit einer Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und aus einem zweiten Stahlzylinder mit Stickstoff, der in ähnlicher Weise wie der des Entgasungsstromes

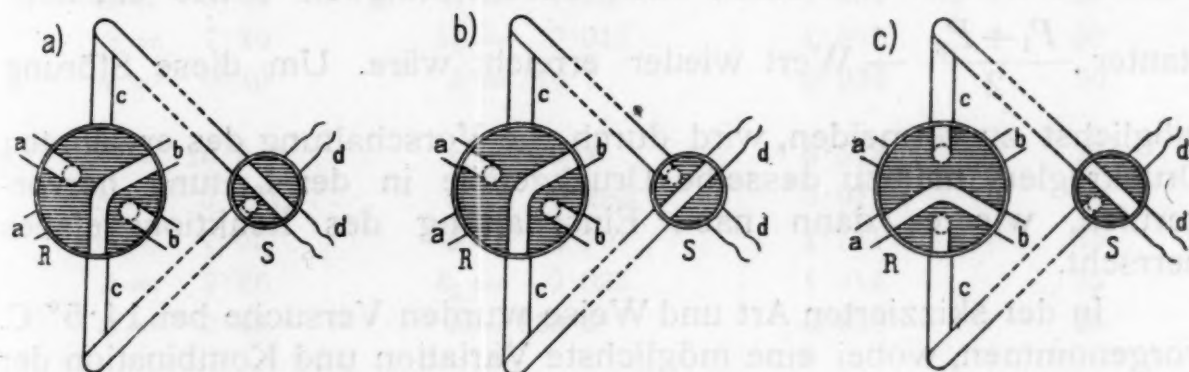


Fig. 3.

gereinigt war, zu füllen. Ein Hg-Ventil sorgte hierbei für die notwendige Bewegungsfreiheit. Diese Operation wurde fünf bis sechsmal wiederholt, der Schwanzhahn hierauf um  $90^\circ$  gedreht (Fig. 3 *a*) und aus dem anderen Rohr *c* das Kohlendioxyd durch die horizontale Bohrung III des Stopfens und das freie Rohr *b* hinausgeblasen, so daß auch dieser Weg von  $\text{CO}_2$  und Feuchtigkeit befreit wurde.

Sobald dies erreicht war, wurde an dieses Leitungsende ein gebogenes Natronkalkrohr angesetzt, ohne den Stickstoffstrom gänzlich abzustellen. Durch eine Drehung des Stopfens *R* um  $60^\circ$  konnte jetzt in einem passenden Moment der Entgasungsstrom in dieses Natronkalkrohr umgeschaltet werden, ohne daß bei einigermaßen geschicktem Arbeiten eine Stockung in der Entgasung eintrat. In seinem früheren Ableitungsweg mußte sich aber noch  $\text{CO}_2$  befinden, das nicht bis in das Natronkalkrohr gelangt war. Dieses wurde daher nach entsprechender Drehung des Schwanzhahnes<sup>2</sup> mittels der

<sup>1</sup> In der Fig. 3 *b* das oben gezeichnete.

<sup>2</sup> Spiegelbild zu Fig. 3 *a*.

N<sub>2</sub>-Nebenleitung in das Absorptionsrohr hineingeblasen. Sobald angenommen werden konnte, daß dies geschehen war, wurde dieses Natronkalkrohr abgeschaltet und durch ein anderes ersetzt, das für die dritte Messung diente. So konnte durch Betätigung der Hähne R und S sowie mit Hilfe des N<sub>2</sub>-Nebenstromes das weggeführte Kohlendioxyd, ohne den Entgasungsprozeß zu unterbrechen, quantitativ auf beliebig viele Absorptionsröhren verteilt werden.

Der obenerwähnte Druckregler wurde nur im Beginne des Versuches betätigt. Er hat folgenden Zweck: Würde man den eingestellten Stickstoffstrom durch die horizontale Bohrung passieren lassen (Fig. 3 c) und dann plötzlich in das Einleitungsrohr I (in Fig. 1) umschalten, so würde das  $P_2$  in der Poiseuille'schen Gleichung plötzlich geändert werden, nämlich um die zu überwindende Wassersäule und es würde, insbesondere bei langsamem Gasstrom, eine längere Zeit dauern, ehe auch das  $P_1$  durch Nachströmen von Gas aus dem Stahlzylinder einen solchen Betrag erreicht hätte, daß die frühere Differenz und damit auch Geschwindigkeit sowie ein konstanter  $\frac{P_1 + P_2}{2}$  — Wert wieder erreicht wäre. Um diese Störung

möglichst zu vermeiden, wird durch die Vorschaltung des erwähnten Druckreglers nahezu dasselbe Druckgefälle in der Leitung hervorgerufen, wie es dann nach Einschaltung des Reaktionsgefäßes herrscht.

In der skizzierten Art und Weise wurden Versuche bei 14·5° C. vorgenommen, wobei eine möglichste Variation und Kombination der Versuchsbedingungen angestrebt wurde. Variiert wurden das Verhältnis zwischen Gasraum und Flüssigkeit, die Gasgeschwindigkeit und die Blasenzahl bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit. Letzteres wurde zu erreichen gesucht durch Verwendung verschieden großer Mündungen des Einleitungsrohres.

In der Tabelle 1 sind die Daten der Versuche, geordnet nach zunehmendem Flüssigkeitsvolumen, zusammengestellt. Es bedeutet:

$V$  = das Volumen der Flüssigkeit in  $\text{cm}^3$ ,

$v$  = das Volumen des darüber befindlichen Gasraumes, definiert in der später zu besprechenden Art, ebenfalls in  $\text{cm}^3$ ,

$h$  = den Blasenweg in  $\text{cm}$ ,

$N$  = die Anfangsmenge CO<sub>2</sub> in der Lösung, in Millimolen,

$n$  = die Anfangsmenge CO<sub>2</sub> im Gasraum, in Millimolen,

$b$  = den Barometerstand in  $\text{mm}$ ,

$G$  = die Geschwindigkeit des N<sub>2</sub>-Stromes in  $\text{cm}^3/\text{min.}$ , und zwar unter dem Barometerstand gemessen,

$B$  = die Blasenzahl in der Sekunde,

$\omega$  = die Oberfläche einer einzelnen Blase in  $\text{cm}^2$ .



$\Delta v$  ist die während des Zeitintervalls  $\Delta t$  (in Minuten) aufgefangene Menge  $\text{CO}_2$  in Millimolen.  $k_3$  ist eine später zu besprechende Konstante.

Die Blasenoberfläche  $\omega$  wurde in der Weise erhalten, daß aus dem Vergleich von  $G$  und  $B$  das Volumen der einzelnen Blase berechnet, dieses auf den Druck in der Mitte des Blasenweges reduziert und daraus unter der Annahme kugelförmiger Blasen  $\omega$  berechnet wurde.

Die Trennungsfläche zwischen Gasraum und Lösung hatte bei allen Versuchen die Größe von  $13.5 \text{ cm}^2$ .

Tabelle 1.

			$\Delta v$	$\Delta t$
1.	$V = 126.8$	$v = 220.4$	4.341	30
	$N = 5.732$	$n = 9.150$	2.875	30
	$G = 3.45$	$B = 1.75$	1.861	30
	$h = 7.20$	$k_3 = 0.017$	1.307	30
	$\omega = 0.49$	$b = 744.7$	0.932	30
2.	$V = 126.8$	$v = 220.4$	6.573	25
	$N = 5.797$	$n = 9.253$	3.011	25
	$G = 7.05$	$B = 3.70$	1.711	25
	$h = 7.20$	$k_3 = 0.035$	1.014	25
	$\omega = 0.48$	$b = 753.1$	0.630	25
3.	$V = 127.0$	$v = 220.2$	5.336	30
	$N = 5.788$	$n = 9.217$	3.146	30
	$G = 4.38$	$B = 2.22$	1.957	30
	$h = 7.21$	$k_3 = 0.021$	1.295	30
	$\omega = 0.49$	$b = 750.8$	0.827	30
4.	$V = 127.0$	$v = 220.2$	6.380	25
	$N = 5.703$	$n = 9.081$	3.052	25
	$G = 7.23$	$B = 3.70$	1.623	25
	$h = 7.21$	$k_3 = 0.035$	0.989	25
	$\omega = 0.49$	$b = 739.7$	0.598	25
5.	$V = 128.5$	$v = 218.7$	4.375	50
	$N = 5.810$	$n = 9.081$	2.973	50
	$G = 2.06$	$B = 1.08$	1.977	50
	$h = 7.33$	$k_3 = 0.010$	1.400	50
	$\omega = 0.49$	$b = 744.8$	0.959	50
6.	$V = 161.2$	$v = 185.2$	4.218	40
	$N = 7.219$	$n = 7.616$	2.500	40
	$G = 2.19$	$B = 1.04$	1.684	40
	$h = 9.52$	$k_3 = 0.012$	1.245	40
	$\omega = 0.52$	$b = 737.7$		

			$\Delta \nu$	$\Delta \tau$	
7.	$V = 161.2$	$v = 185.2$	7.489	25	15.
	$N = 7.286$	$n = 7.687$	2.984	25	
	$G = 8.88$	$B = 3.45$	1.609	25	
	$h = 9.52$	$k_3 = 0.052$	0.986	25	
	$\omega = 0.59$	$b = 744.5$	0.766	35	
8.	$V = 161.3$	$v = 185.1$	6.418	30	
	$N = 7.278$	$n = 7.670$	3.043	30	16.
	$G = 5.66$	$B = 2.38$	1.705	30	
	$h = 9.53$	$k_3 = 0.033$	0.979	30	
	$\omega = 0.56$	$b = 743.3$			
9.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	4.309	40	
	$N = 7.660$	$n = 7.231$	2.514	40	17.
	$G = 2.35$	$B = 0.32$	1.705	40	
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.014$	1.264	40	
	$\omega = 1.20$	$b = 735.3$			
10.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	6.039	30	
	$N = 7.759$	$n = 7.324$	2.718	30	18.
	$G = 5.71$	$B = 0.72$	1.700	30	
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.035$	1.175	30	
	$\omega = 1.23$	$b = 744.8$			
11.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	6.983	15	19.
	$N = 7.746$	$n = 7.313$	2.684	15	
	$G = 15.20$	$B = 1.72$	1.566	15	
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.093$	1.059	15	
	$\omega = 1.34$	$b = 743.6$			
12.	$V = 285.4$	$v = 62.6$	6.157	13	20.
	$N = 12.829$	$n = 2.584$	2.859	13	
	$G = 27.10$	$B = 2.84$	1.936	13	
	$h = 17.30$	$k_3 = 0.508$	1.080	13	
	$\omega = 1.41$	$b = 740.5$			
13.	$V = 285.6$	$v = 62.4$	3.698	50	21.
	$N = 12.013$	$n = 2.611$	2.064	50	
	$G = 2.16$	$B = 0.29$	1.600	50	
	$h = 17.31$	$k_3 = 0.036$	1.305	50	
	$\omega = 1.20$	$b = 750.5$			
14.	$V = 285.9$	$v = 62.1$	5.805	20	22.
	$N = 13.105$	$n = 2.614$	2.780	20	
	$G = 14.11$	$B = 1.61$	2.011	20	
	$h = 17.33$	$k_3 = 0.245$	1.423	20	
	$\omega = 1.33$	$b = 755.1$			



			$\Delta v$	$\Delta t$
15.	$V = 286.0$	$v = 62.0$	5.111	30
	$N = 13.095$	$n = 2.607$	2.661	31
	$G = \begin{cases} 6.96 \\ 6.71 \end{cases}$	$B = \begin{cases} 0.84 \\ 0.83 \end{cases}$	1.809	29
	$h = 17.34$	$k_3 = \begin{cases} 0.116 \\ 0.121 \end{cases}$	1.400	30
	$\omega = \begin{cases} 1.28 \\ 1.26 \end{cases}$	$b = 754.2$		
16.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	4.048	35
	$N = 13.008$	$n = 2.447$	2.189	35
	$G = 2.92$	$B = 1.32$	1.711	35
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.052$	1.305	35
	$\omega = 0.53$	$b = 745.3$	1.027	35
17.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	5.611	30
	$N = 12.880$	$n = 2.423$	2.914	30
	$G = 6.46$	$B = 2.70$	1.909	30
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.118$	1.339	30
	$\omega = 0.56$	$b = 738.0$	0.920	30
18.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	5.805	25
	$N = 13.020$	$n = 2.450$	2.848	25
	$G = 8.28$	$B = 3.28$	1.952	25
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.150$	1.352	26
	$\omega = 0.58$	$b = 746.0$	0.845	25
19.	$V = 304.4$	$v = 42.8$	4.282	40
	$N = 13.856$	$n = 1.789$	2.368	40
	$G = 2.67$	$B = 1.27$	1.800	40
	$h = 20.43$	$k_3 = 0.065$	1.527	45
	$\omega = 0.51$	$b = 749.8$	1.166	45
20.	$V = 304.4$	$v = 42.8$	4.093	30
	$N = 13.587$	$n = 1.754$	2.443	30
	$G = 4.23$	$B = 2.13$	1.866	30
	$h = 20.43$	$k_3 = 0.103$	1.402	30
	$\omega = 0.49$	$b = 735.3$	1.102	30
21.	$V = 304.9$	$v = 42.3$	5.109	25
	$N = 13.678$	$n = 1.743$	2.827	25
	$G = 7.27$	$B = 3.70$	1.955	25 1/2
	$h = 20.48$	$k_3 = 0.183$	1.348	25
	$\omega = 0.49$	$b = 739.0$	0.982	25
22.	$V = 305.1$	$v = 42.1$	3.045	50
	$N = 13.724$	$n = 1.739$	2.018	50
	$G = 2.12$	$B = 0.97$	1.543	50
	$h = 20.49$	$k_3 = 0.052$	1.204	50
	$\omega = 0.53$	$b = 741.0$	0.950	50

Außer den vorstehenden wurde auch noch eine Versuchsreihe ausgeführt mit einem Reaktionsgefäß von der Form eines auf der Spitze stehenden Kegels, wobei aber die Anordnung der übrigen Apparaturteile und die Arbeitsweise dieselbe blieb. Der Durchmesser der Bodenfläche dieses Gefäßes war 2 cm, derjenige am oberen Ende der Millimeterteilung 5 cm. Die Daten und Ergebnisse dieser Versuche enthält die Tabelle 2. Als veränderliches Bestimmungsstück kommt hier die Größe der Spiegeloberfläche hinzu, die mit  $o$  bezeichnet ist und für jeden Versuch direkt in der Weise bestimmt wurde, daß der ungefähre Durchmesser des Meniskus mittels eines Maßstabes und eines Spiegels (zur Vermeidung von Parallaxenfehlern) durch den Thermostaten hindurch bestimmt und von der berechneten Kreisfläche der durch das Einleitungsrohr ausgeschnittene Kreis abgezogen wurde. Der Durchmesser des Einleitungsrohres wurde an mehreren Stellen direkt gemessen. Es kommt übrigens nicht darauf an, daß  $o$  sehr genau bestimmt sei. Die Anordnung der Versuche ist wieder nach zunehmendem Flüssigkeitsvolumen  $V$ .

Tabelle 2.

			$\Delta v$	$\Delta t$
23.	$V = 22.9$	$v = 237.7$	5.468	15
	$N = 1.035$	$n = 9.863$	2.659	15
	$G = 10.05$	$B = 1.43$	1.355	15
	$h = 6.35$	$k_3 = 0.048$	0.666	15
	$\omega = 1.19$	$b = 744.2$	0.182	15
		$o = 5.96$		
24.	$V = 69.8$	$v = 190.8$	3.684	15
	$N = 3.179$	$n = 7.981$	2.355	15
	$G = 5.37$	$B = 0.83$	1.509	15
	$h = 12.57$	$k_3 = 0.031$	1.023	15
	$\omega = 1.11$	$b = 750.2$	0.604	15
		$o = 11.14$		
25.	$V = 70.0$	$v = 190.6$	3.780	15
	$N = 3.174$	$n = 7.935$	2.261	15
	$G = 5.55$	$B = 0.82$	1.525	15
	$h = 12.63$	$k_3 = 0.032$	1.005	15
	$\omega = 1.15$	$b = 746.7$	0.657	15
		$o = 11.14$		
26.	$V = 70.3$	$v = 190.3$	3.450	15
	$N = 3.200$	$n = 7.956$	2.270	15
	$G = 4.65$	$B = 2.50$	1.523	15
	$h = 12.64$	$k_3 = 0.027$	1.048	15
	$\omega = 0.48$	$b = 749.8$	0.768	15
		$o = 11.14$		



			$\Delta v$	$\Delta t$
27.	$V = 70.3$	$v = 190.3$	3.809	15
	$N = 3.196$	$n = 7.949$	2.395	15
	$G = 5.45$	$B = 2.25$	1.586	15
	$h = 12.64$	$k_3 = 0.031$	1.052	15
	$\omega = 0.58$	$b = 749.1$	0.714	15
		$o = 11.14$		
28.	$V = 76.6$	$v = 184.0$	5.191	15
	$N = 3.505$	$n = 7.734$	2.543	15
	$G = 8.20$	$B = 1.22$	1.361	15
	$h = 13.18$	$k_3 = 0.050$	0.827	15
	$\omega = 1.15$	$b = 753.8$	0.195	15
		$o = 15.00$		
29.	$V = 76.8$	$v = 183.8$	4.968	17
	$N = 3.492$	$n = 7.677$	2.548	17
	$G = 7.04$	$B = 1.05$	1.414	17
	$h = 13.20$	$k_3 = 0.043$	0.848	17
	$\omega = 1.14$	$b = 749.1$	0.475	17
		$o = 15.00$		
30.	$V = 212.5$	$v = 48.1$	2.886	15
	$N = 9.674$	$n = 2.013$	1.614	15
	$G = 5.10$	$B = 0.77$	1.261	15
	$h = 20.71$	$k_3 = 0.115$	0.941	15
	$\omega = 1.13$	$b = 749.9$	0.639	15
		$o = 24.35$		
31.	$V = 213.7$	$v = 46.9$	3.080	15
	$N = 9.741$	$n = 1.965$	1.755	15
	$G = 5.29$	$B = 0.82$	1.309	15
	$h = 20.75$	$k_3 = 0.123$	1.045	15
	$\omega = 1.12$	$b = 750.9$	0.845	15
		$o = 24.35$		
32.	$V = 214.1$	$v = 46.5$	2.927	15
	$N = 9.669$	$n = 1.930$	1.657	15
	$G = 4.42$	$B = 2.06$	1.270	15
	$h = 20.77$	$k_3 = 0.104$	1.048	15
	$\omega = 0.53$	$b = 743.9$	0.823	15
		$o = 24.35$		

## II. Die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Im Anschluß an Ch. Bohr wurde auf besondere Vorstellungen über die Art des Diffusionsvorganges in der Phasengrenzfläche und ob es überhaupt ein solcher sei, verzichtet, sondern nur vorausgesetzt,

daß der Gleichgewichtszustand zwischen Gasraum und Lösung als ein dynamischer aufzufassen ist, daß also für die Evasion eine Gleichung gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C, \quad (1)$$

worin  $\frac{dx}{dt}$  die Zunahme der bereits aus der Lösung entwichenen Gasmenge in der Zeiteinheit,  $C$  die Gaskonzentration in der Lösung bedeutet, und eine entsprechende Gleichung für die Invasion

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c, \quad (2)$$

worin  $c$  die Gaskonzentration im Gasraum vorstellt und  $\frac{dx}{dt}$  die Zunahme der bereits in die Lösung eingeströmten Menge in die Zeiteinheit. Im Gleichgewicht sind die linken Seiten einander gleich und aus der Gleichsetzung der rechten Seiten folgt dann

$$\frac{C}{c} = \frac{k_2}{k_1} = L, \quad (3)$$

worin  $L$  den Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten bedeutet. Wie ohne weiteres ersichtlich, kann man die beiden Gleichungen auch als Differentialgleichungen irgendwelcher Diffusionsvorgänge ansehen.

So lange kein Gleichgewicht vorhanden ist, hat die Differenz der beiden Gleichungen einen von Null verschiedenen Wert, der hier als positiv angesehen werden soll, wenn er im Sinne einer Evasion ist. Es wird dann

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C - k_2 c. \quad (4)$$

Drückt man alle Gasmengen stets in Molen aus, nennt die zu Anfang des Versuches im Gasraume  $v$  befindliche Menge  $n$ , die im Flüssigkeitsvolumen  $V$  befindliche Menge  $N$ , die bereits verschobene Menge  $x$ , so kann Gleichung (4) geschrieben werden

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{N-x}{V} = k_2 \frac{n+x}{v}. \quad (5)$$

Was unter  $V$  zu verstehen ist, ist ohne weiteres klar; das Flüssigkeitsvolumen ändert sich während der Dauer der Evasionsversuche praktisch nicht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, welche die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser im trockenen Stickstoffstrom betrafen. Deshalb wurde auch die Vorsichtsmaßregel, den Stickstoffstrom nach Passieren des Strömungsmanometers mit



Wasserdampf zu beladen, nicht angewendet. Beim Volumen des Gasraumes ist von vornherein nicht ersichtlich, wie es in die Rechnung einzuführen ist. Denn durch den hinzukommenden Stickstoff wird ja der Gasraum ständig vergrößert. Auf Grund der Konstruktion des Apparates läßt sich aber folgendes festsetzen: Wir betrachten das Gasraumvolumen als konstant, nämlich denjenigen Teil, der sich im eigentlichen Reaktionsgefäß inklusive Bohrung II befindet. Was an  $\text{CO}_2$ -Gas sich einmal außerhalb dieses Raumes befindet, das sei für den Vorgang der Invasion nicht mehr wirksam, denn einerseits ist der Weg, den rückdiffundierendes Gas zurückzulegen hätte, relativ eng, andererseits in diesem engen Teile die lineare Geschwindigkeit des Gasstromes beträchtlicher als in dem weiten Reaktionsgefäß. Da natürlich nicht genau festzustellen ist, wo diese Unwirksamkeit beginnt, wurde die Bohrung II dem wirksamen Raume noch zugezählt. Übrigens bildet sie stets nur einen kleinen Bruchteil des übrigen wirksamen Gasraumes.

Nimmt man also, wie eben dargelegt, einen konstanten wirksamen Gasraum an, dann hat man zu überlegen, was geschieht, wenn durch einen gasgefüllten Raum konstanter Größe ein anderes Gas mit gegebener Geschwindigkeit durchströmt. Würden sich beide Gase in jedem Augenblicke vollständig mischen, so würde am Ende des Gasraumes stets ein Gasgemisch solcher Zusammensetzung austreten, wie es der Momentanzusammensetzung in dem gegebenen Raume entspricht. Eine einfache Rechnung zeigt, daß in diesem Falle, wenn mit  $n$  die momentane Menge des ursprünglichen Gases, mit  $v$  das konstante Volum und mit  $G$  die Geschwindigkeit des fremden Gasstromes, ausgedrückt in Volumen-Zeit, bezeichnet wird, sich die

$$\text{Abnahme der Gasmenge in der Zeiteinheit darstellen läßt als } -\frac{dn}{dt} = \frac{G}{v} n = k_3 n \text{ oder integriert } k_3 = \frac{l}{t} \ln \frac{n_0}{n}. \text{ Die Gültigkeit dieser}$$

Formel wurde experimentell geprüft, indem das Reaktionsgefäß ohne Anwesenheit von Wasser mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und im übrigen Austreibungsversuche analog den Evasionsversuchen angestellt wurden. Es zeigte sich, daß die Formel nur angenähert gilt, so zwar, daß mit zunehmender Größe von  $G$  auch das tatsächlich gemessene  $k_3$

gegenüber dem theoretischen Wert  $\frac{G}{v}$  immer größer wird. Das heißt

also, daß nicht völlige Mischung in jedem Augenblicke eintritt, sondern das einströmende Gas immer einen Teil der Gasmischung vor sich herschiebt und die Beziehung  $k_3 = \frac{G}{v}$  nur bei unendlich langsamen

Gasströmen exakt gelten würde. Es wurde deshalb der Wert von  $k_3$  für einige  $G$  experimentell bestimmt, die prozentische Korrektur gegenüber dem theoretischen Wert festgelegt und unter der Annahme,

daß  $k_3$  von  $v$  unabhängig ist, eine Interpolationstabelle für die Korrektur an den theoretisch zu berechnenden  $\frac{G}{v} =$  Werten angelegt.

Der Wegführungsvorgang lagert sich also als dritter über die beiden Vorgänge der Evasion und Invasion. Die Momentanmenge Gas im Gasraum stellt sich dann dar als  $n+x-v$ , worin  $v$  das bereits weggeführte Gas bedeutet, und man erhält daher als simultane Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{N-x}{V} - k_2 \frac{n+x-v}{v} \quad (6a)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_3 (n+x-v). \quad (6b)$$

Von den Variablen dieser Gleichung ist nur  $v$  und seine Änderungen gemessen. Es ist die aus dem Gasraum weggeführte und zur Wägung gebrachte  $\text{CO}_2$ -Menge.  $x$  die unbekannte Variable kann aus den beiden Gleichungen eliminiert werden, wodurch man eine Differentialgleichung II. Ordnung für  $v$  erhält. Diese läßt sich zwar in geschlossener Form integrieren. Das Integral, aus welchem dann die gesuchten Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnet werden müßten, ist aber für numerische Rechnung wenig geeignet und nur durch Näherungsverfahren zu behandeln. Mit Rücksicht darauf wurde von einer Integration der Gleichungen (6) abgesehen und die Berechnung der gewünschten Werte aus Differenzgleichungen

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k_1 \frac{N-x_{\text{Mittel}}}{V} - k_2 \frac{n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}}{v} \quad (7a)$$

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k_3 (n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}) \quad (7b)$$

vorgenommen.

In den Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind noch die Evasions-, beziehungsweise Invasionsflächen enthalten. Sie sind also  $\kappa_1 o_1$  und  $\kappa_2 o_2$  zu schreiben, wobei erst  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  Konstante, die für alle Versuche gleich sein müssen, darstellen. Aus Gleichung (3), welche für  $o_1 = o_2$  gilt, folgt weiter  $\kappa_2 = L\kappa_1$ , so daß die erste der Gleichungen (7) ergibt

$$\kappa_1 = \frac{\frac{\Delta x}{\Delta t}}{o_1 \frac{N-x_{\text{Mittel}}}{V} - L o_2 \frac{n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}}{v}} \quad (8)$$

Die Berechnung verläuft dann folgendermaßen: Die Anfangsmengen  $N$  und  $n$  ergeben sich mit Berücksichtigung des Barometerstandes aus den abgelesenen Rauminhalten  $V$  und  $v$  und dem



Löslichkeitskoeffizienten. Aus den beobachteten Werten von  $v$  und  $t$  wird  $\frac{\Delta v}{\Delta t}$  berechnet, hieraus und dem Werte von  $k_3$  der Ausdruck

$n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}$ , der ohne weiteres in das zweite Nennerglied von (8) eingesetzt wird.  $v_{\text{Mittel}}$  durch arithmetische Mittelwertbildung bestimmt, dient dann zusammen mit dem vorhergehenden Ausdruck zur Berechnung von  $x_m$  für das erste Nennerglied. Zur Berechnung von  $\Delta x$  braucht man die den gemessenen  $v$ -Werten entsprechenden  $x$ -Werte. Diese werden folgendermaßen gefunden: Aus den vorher be-

rechneten  $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ -Werten werden Mittelwerte berechnet in der Weise,

daß ein solcher Mittelwert in der graphischen Darstellung der  $(v, t)$ -Kurven die trigonometrische Tangente des Winkels ist, den die Abszissenachse mit der Halbierungslinie des Winkels bildet, den zwei aufeinanderfolgende Verbindungsgrade experimentell gefundener

Punkte  $(v, t)$  einschließen. Ein so bestimmter Mittelwert  $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{\text{Mittel}}$  gibt dann wiederum einen Wert  $n+x-v$ , worin  $n$  und  $v$  bekannt sind, so daß  $x$  ebenfalls berechnet werden kann.

Als Invasionsfläche wurde in Rechnung gesetzt die Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsraum (»Spiegeloberfläche«) gleich dem Querschnitt des Reaktionsgefäßes, vermindert um den Querschnitt des Einleitungsrohres. Die Evasionsfläche stellt man sich am einfachsten vor als die Spiegeloberfläche, vermehrt um die in jedem Augenblick in der Flüssigkeit vorhandenen Blasenoberflächen. Diese wiederum ergeben sich als  $B\omega\vartheta$ , worin  $\vartheta$  die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit<sup>1</sup> in Sekunden ist. Denn wäre die Verweilzeit stets eine Sekunde, so wären, da  $B$  Blasen in der Sekunde entstehen, ebensoviele während einer Sekunde in der Flüssigkeit, bei einer Verweilzeit  $\vartheta$  also die Zahl  $B\vartheta$ . Dann ist  $o_1 = o_2 + B\omega\vartheta$ . Wie bereits früher erwähnt, müssen die Verweilzeiten genügend klein sein, um Rückinvasion aus den Blasen zu verhindern. Rechnet man mit den in dieser Weise bestimmten  $o_1$ -Werten die Versuche 1 bis 22 aus, so zeigt sich zwar innerhalb der einzelnen Versuche eine mehr oder weniger befriedigende Konstanz des  $\kappa_1$ ,<sup>2</sup> von Versuch zu Versuch jedoch sind gewaltige Unterschiede, ohne daß sich eine Regel- oder Gesetzmäßigkeit für sie erkennen ließe (Tabelle 3).

Die im Vorstehenden verwendete Definition und Berechnung der Evasionsfläche ist die einzig mögliche, wenn der gemessene Vorgang ein Diffusionsvorgang ist, und die Unstimmigkeit der so erhaltenen  $\kappa_1$ -Werte deutet bereits darauf hin, daß es sich um keinen solchen handelt.

<sup>1</sup> Diese Zeit wurde für die längsten Blasenwege durch Beobachtung direkt bestimmt, für die kürzeren mit Hilfe der gemessenen Blasenwege hieraus berechnet.

<sup>2</sup> Von den ersten Werten jedes Versuches abgesehen. Auf diesen Punkt wird später noch eingegangen.

Tabelle 3.

 $\alpha_1$ , berechnet mit  $\alpha_1 = \alpha_2 + B \omega \vartheta$ .

1. $<0$ $<0$ 0.16 0.13 ( $\vartheta = 0.3$ )	2. $<0$ 0.18 0.16 0.11 ( $\vartheta = 0.3$ )	3. $<0$ ( $<0$ ) 2.53 (3.64) 0.30 (0.31) 0.20 (0.21) ( $\vartheta = 0.4$ ) ( $\vartheta = 0.3$ )	4. 41.14 0.20 0.13 0.11 ( $\vartheta = 0.3$ )
5. $<0$ $<0$ 4.07 0.31 ( $\vartheta = 0.3$ )	6. $<0$ $<0$ 0.18  ( $\vartheta = 0.4$ )	7. 4.67 0.34 0.30 0.32 ( $\vartheta = 0.4$ )	8. $<0$ 0.36 0.21  ( $\vartheta = 0.4$ )
9. $<0$ 0.66 0.25 ( $\vartheta = 0.4$ )	10. 4.65 0.17 0.19 ( $\vartheta = 0.4$ )	11. 1.23 0.35 0.35 ( $\vartheta = 0.4$ )	12. 0.72 0.61 0.60 ( $\vartheta = 0.8$ )
13. 0.61 0.16 0.15 ( $\vartheta = 0.8$ )	14. 0.59 0.43 0.45 ( $\vartheta = 0.8$ )	15. 0.46 0.29 0.29 ( $\vartheta = 0.8$ )	16. $<0$ 0.34 0.33 0.27 ( $\vartheta = 0.7$ )
17. 0.88 0.48 0.42 0.40 ( $\vartheta = 0.8$ )	(0.91) (0.49) (0.43) (0.40) ( $\vartheta = 0.7$ )	18. 0.93 0.48 0.47 0.41 ( $\vartheta = 0.8$ )	(0.97) (0.49) (0.49) (0.42) ( $\vartheta = 0.7$ )
19. $<0$ 0.44 0.39 0.33 ( $\vartheta = 0.8$ )			
20. 1.00 0.43 0.42 0.37 ( $\vartheta = 0.8$ )		21. 0.89 0.53 0.46 0.41 ( $\vartheta = 0.8$ )	22. 0.26 0.16 0.14 0.11 ( $\vartheta = 0.8$ )

Die zur Rechnung verwendeten Bestimmungsstücke sind von verschiedener Genauigkeit. Die mit der größten Unsicherheit behaftete Größe ist die Verweilzeit  $\vartheta$ . Deshalb wurde zunächst versucht, welche Resultate eine Rechnung ergibt, bei welcher die Verweilzeit nicht berücksichtigt, genauer gesagt, eine für alle Versuche gleiche Verweilzeit von einer Minute eingeführt wird. Daß eine Minute und nicht, wie näherliegend, eine Sekunde gewählt wurde, ist darin begründet, daß die beobachteten Verweilzeiten ohnehin von der Größenordnung einer Sekunde sind, und kleine Variationen innerhalb dieser Größenordnung keine nennenswerte Änderung im Charakter



der  $\alpha_1$ -Werte ergeben, wie die bei den Versuchen 3, 17 und 18 in Klammern stehenden Zahlen zeigen. Es wurde also  $\alpha_1 = (\alpha_2 + 60B\omega)$  gesetzt. Die Ergebnisse dieser Rechnungsweise zeigt die

Tabelle 4.

$\alpha_1 \cdot 10^3$ , berechnet mit  $\alpha_1 = \alpha_2 + 60B\omega$  und Konzentrationen.

1. 53.8	3. 45.6	6. 150.9	7. 31.3	8. 42.3	11. 30.9
11.7	13.9	2.9	16.9	16.3	20.9
8.8	14.1	13.5	18.3	15.3	23.1
11.3	13.5		20.4		
	14. 36.1	15. 40.6	20. 43.3	21. 38.6	
	32.3	35.3	34.7	32.5	
	34.1	35.3	34.9	30.7	
			32.9	28.9	

Die Konstanz der  $\alpha_1$  ist dieselbe, wenn nicht eine bessere, wie bei der früheren Berechnung. Zwischen den einzelnen Versuchen ist auch jetzt keine Übereinstimmung, doch läßt sich leicht erkennen, daß die  $\alpha_1$ -Werte dem Volumen der Lösung symbat sind.<sup>1</sup>

Es wurde daher weiters eine Berechnung von  $\alpha_1$ -Werten unter Weglassung des Volumens aus Gleichung (7), beziehungsweise (8) vorgenommen, und zwar wegen der Dimensionslosigkeit des Löslichkeitskoeffizienten und Gleichung (3) sowohl das Volumen der Lösung als auch das des Gasraumes weggelassen. Es ergeben sich auf diese Weise die in der Tabelle 5 zusammengestellten  $\alpha_1$ -Werte, die nicht nur eine vielleicht noch bessere Konstanz innerhalb der einzelnen Versuche, sondern auch eine recht gute Übereinstimmung von Versuch zu Versuch zeigen.

Tabelle 5.

$\alpha_1 \cdot 10^5$ , berechnet nach  $\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha_1 [(o_2 + 60B\omega)(N-x)_m - Lo_2 (n+x-v)_m]$ .

1. 60.7	2. 23.8	3. 46.2	4. 19.8	5. 116.5	6. 115.6
11.8	7.4	12.9	8.2	26.6	1.9
8.1	8.7	12.6	7.2	17.6	8.8
10.1	7.0	11.8	7.0	15.8	
7. 19.8	8. 27.1	9. 100.1	10. 25.2	11. 18.1	12. 11.1
10.6	10.3	8.0	10.8	12.2	10.8
11.4	9.6	14.4	14.0	13.5	10.7
12.8					

<sup>1</sup> Angedeutet, aber nicht ohne weiteres zu ersehen ist die Symbasie auch in der Tabelle 3.

13. 13·7	14. 12·1	15. 13·0	16. 15·3	17. 12·8	18. 12·7
10·0	11·0	11·6	9·8	10·9	10·3
10·4	11·6	11·6	10·5	10·4	10·4
			9·7	10·2	9·6
19. 15·4	20. 12·4	21. 11·8	22. 8·2		
10·5	10·2	10·1	7·7		
10·6	10·4	9·5	7·1		
10·2	9·8	9·0	6·5		

Der erste Wert bei jedem Versuche differiert im allgemeinen stark von den übrigen. Dies ist erklärlich. Wenn auch getrachtet wurde, die Anfangsbedingungen genau festzulegen, so blieben doch immer noch einige Fehlerquellen. Die Abgleichung des Druckgefälles mittels des Druckreglers gelang in den seltensten Fällen vollkommen, so daß erst nach einiger Zeit, manchmal sogar erst gegen Schluß des Versuches sich der gewünschte, durchaus konstante Gasstrom einstellte.<sup>1</sup> Schwerwiegender als diese Fehlerquelle ist eine andere. Die Volumausmessungen und -bestimmungen erfolgten stets ohne Berücksichtigung des Inhaltes des Einleitungsrohres bei strömendem Gas, beziehungsweise bei abgeschlossenem Einleitungsrohr. Dadurch aber, daß dieses unmittelbar nacheinander zum Einleiten des Kohlendioxyds und für den  $N_2$ -Strom diente, befand sich zu Beginn jedes Versuches darin stets eine gewisse Menge  $CO_2$ , die bei der Berechnung nicht berücksichtigt ist, obwohl sie natürlich mit zur Wägung gelangt, wodurch sämtliche  $\nu$ -Werte beeinflusst werden. Bei der erstmaligen Berechnung der Versuche, wo es sich zunächst darum handelte, ein grob umrissenes Bild der bestehenden Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen, wurde dieser Fehler in Kauf genommen. Er muß sich in der Weise äußern, daß der erste  $\kappa_1$ -Wert jedes Versuches im Vergleich zu den folgenden zu groß wird, wenn man, was den tatsächlichen Verhältnissen sicher sehr nahekommt, annimmt, daß der Inhalt des erwähnten Einleitungsrohres in der ersten Absorptionsröhre aufgefangen wird. Denn aus der verhältnismäßig engen Röhre dürfte das Kohlendioxyd durch den Stickstoffstrom einfach herausgeschoben werden, was bei einem Rohrinhalt von etwa  $5\text{ cm}^3$  auch bei den langsamsten Gasströmen in 1 bis 2 Minuten beendet ist.

Sieht man von den ersten Werten ab, so ist die Konstanz der  $\kappa_1$  innerhalb der einzelnen Versuche in Anbetracht der vielen vereinfachenden Annahmen und des Umstandes, daß mit Differenzquotienten und Mittelwerten gerechnet wurde, eine Methode, die bekanntlich gegen Versuchsfehler sehr empfindlich ist, ferner, daß nicht die eigentliche Reaktion, sondern eine Folgereaktion beobachtet und aus dieser unter Berücksichtigung der Gegenreaktion rückwärts gerechnet wurde, überraschend gut. Der »Gang« der Konstanten, soweit vorhanden, ist nicht einheitlicher Art und nicht größer als er im allgemeinen bei Geschwindigkeitskonstanten gefunden wird. Das Herausfallen einzelner Werte oder ganzer Versuche über oder unter den Mittelwert ist, sofern überhaupt verglichen werden kann, bei allen drei Berechnungsweisen gleichlaufend, also offensichtlich auf zufällige, beziehungsweise prinzipielle Versuchsfehler zurückzuführen.

<sup>1</sup> Diese Inkonzanz der Gasgeschwindigkeit und der mit ihr zusammenhängenden oder aus ihr berechneten Größen wurde im allgemeinen bei der Berechnung nicht berücksichtigt, sondern Mittelwerte jedes Versuches benutzt. Nur bei Versuch 15, wo die Inkonzanz besonders groß war, wurde je ein Mittelwert für die erste und die zweite Hälfte des Versuches verwendet.



Die im vorstehenden durchgeführte Behandlung der Versuche 1 bis 22 ergibt also, kurz zusammengefaßt, folgendes: Die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit ist, zumindest bis zur Größenordnung der Sekunde, für den Ablauf des Entgasungsvorganges nicht wesentlich. Zu berücksichtigen ist nur die Anzahl der Blasen und ihre Oberfläche. Die Geschwindigkeit der Gasabgabe an die Blasen hängt nicht, wie man erwarten würde, von der Konzentration des Gases in der Lösung ab, sondern von seiner Menge. Oder kurz gesagt, Konstanz der  $\alpha_1$ -Werte ergibt nur den Ansatz:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha_1 (o_2 + 60B\omega) (N-x)_m - L o_2 (n+x-v)_m \quad (9)$$

Der am meisten unbefriedigende Teil dieses Ergebnisses ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Menge des gelösten Gases statt von seiner Konzentration. Wie erwähnt, kam dieses Resultat so zustande, daß wegen der Symbasie der mit  $o_1 = o_2 + 60B\omega$  und Gaskonzentrationen berechneten  $\alpha_1$ -Werte mit dem Lösungsvolumen aus dem Glied  $\alpha_1 o_1 \frac{(N-x)_m}{V}$  das Volumen

weggelassen, genauer gesagt, das Glied mit dem Volumen multipliziert wurde. Es ist aber im Zylindergefäß das Volumen dem Blasenweg und damit der Verweilzeit annähernd proportional, und es wäre daher nicht ausgeschlossen, daß auf diese Weise doch wieder das  $\vartheta$  in irgendeiner Weise in der Gleichung erschiene und der Mengenfaktor dem verständlicheren Konzentrationsfaktor Platz machte. Um dies aufzuklären, wurden die Versuche 23 bis 32 im verkehrt-kegelförmigen Gefäß angestellt. Hier ist natürlich von Proportionalität zwischen Volumen und Verweilzeit keine Rede mehr.

Die Berechnung dieser Versuche erfolgte sofort mit  $o_1 = o_2 + 60B\omega$ , und zwar sowohl mit Konzentrationen als auch mit Mengen. Es wurde auch die oben angedeutete Korrektur für den anfänglichen  $\text{CO}_2$ -Inhalt des Einleitungsrohres angebracht, und zwar in der Weise, daß die zu Beginn des Versuches darin befindliche Gasmenge, als zur Gänze in der ersten Absorptionsröhre aufgefangen, von deren Gewichtszunahme in Abzug gebracht wurde. Die Berechnung dieser Gasmenge erfolgte unter Berücksichtigung des Druckes der Wassersäule. Der Inhalt des Einleitungsrohres wurde zu  $6.5 \text{ cm}^3$  ausgemessen. Die Wirkung der Korrektur veranschaulichen die ohne sie berechneten, in Klammern beigesetzten Zahlen bei einigen Versuchen (Tabellen 6 und 7).

Tabelle 6.

$\alpha_1 \cdot 10^3$ , berechnet mit  $o_1 = o_2 + 60B\omega$  und Konzentrationen.

23. 4.0 [16.4]	24. 63.1 [159.4]	25. 59.2 [150.4]	26. 73.2
6.5 [7.5]	20.8 [11.0]	15.5 [8.1]	14.5
3.3 [7.5]	9.3 [12.1]	15.1 [19.5]	15.4
<0 [ <0]	4.3 [5.9]	8.2 [11.0]	8.4

27. 62·8	28. 47·6	29. 44·8 [77·7]	30. 49·7 [64·3]
19·6	16·6	18·6 [18·4]	40·8 [39·6]
12·9	15·0	15·7 [20·7]	39·5 [41·8]
10·8	3·6	14·2 [21·2]	32·2 [34·5]
	31. 56·5 [71·4]	32. 52·0	
	44·4 [45·0]	35·3	
	43·0 [45·7]	36·0	
	42·7 [46·0]	36·5	

Tabelle 7.

$\kappa_1 \cdot 10^5$ , berechnet nach  $\frac{\Delta x}{\Delta t} = \kappa_1 [(o_2 + 60B\omega)(N-x)_m - L o_2 (n+x-v)_m]$ .

23. 28·6 [276·4]	24. 188·7 [ <0]	25. 177·9 [ <0]	26. 264·3
40·2 [ 65·8]	59·9 [45·9]	35·0 [21·2]	31·2
18·0 [ 63·8]	19·5 [29·7]	30·9 [45·9]	34·9
<0 [ <0]	8·3 [12·8]	15·0 [22·2]	16·2
27. 161·2	28. 94·4	29. 93·0 [227·3]	30. 18·4 [22·8]
48·3	27·9	33·0 [ 35·7]	16·1 [15·6]
27·7	22·9	25·0 [ 35·4]	15·8 [16·7]
20·7	5·4	21·8 [ 35·6]	13·2 [14·0]
	31. 20·7 [25·0]	32. 18·9	
	17·3 [17·4]	13·7	
	17·1 [18·0]	14·2	
	17·0 [18·1]	14·4	

In der Tabelle 6 zeigt sich wieder die deutliche Symbasie, vielleicht sogar Proportionalität der  $\kappa_1$ -Werte mit dem Lösungsvolumen. Die Weglassung der Volumina aus der Gleichung bewirkt hier aber nicht Übereinstimmung der  $\kappa_1$ -Werte für alle Versuche, sondern Gegenläufigkeit mit der Volumvariation, ohne daß sich eine ausgesprochene Gesetzmäßigkeit erkennen läßt. Da Berechnungen mit Einführung der beobachteten Verweilzeiten ähnlich unbefriedigende Resultate geben wie bei den Versuchen 1 bis 22, so blieb nichts übrig, als den Einfluß der einzelnen in die Gleichung für  $\kappa_1$  einzuführenden Bestimmungsgrößen systematisch zu untersuchen.

Man muß von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß die Gasabgabe an der Spiegeloberfläche der Lösung und durch die Blasen in ihrem Wesen verschiedene Vorgänge sein können, ebenso ihr quantitativer Einfluß. Im Gleichgewichte ist nur die Spiegeloberfläche vorhanden, und derjenige Teil der Formel, welcher dem Gasaustausch durch die Spiegeloberfläche  $o_2$  Rechnung trägt, muß derart gebaut sein, daß er für  $\frac{\Delta x}{\Delta t} = 0$  in die Gleichung (3) übergeht. Dies



ist ein Grund, der es unwahrscheinlich macht, daß in diesen Gliedern statt der Konzentrationen die Mengen stehen. Der Ansatz mit Mengen in diesen Gliedern würde aber auch bedeuten, daß je nach dem Verhältnis von Gasraum und Lösungsvolumen, also auch der in ihnen befindlichen Mengen, der Gasaustausch durch die Spiegeloberfläche gegenüber dem Vorgange in den Blasen bedeutend überwiegt oder verschwindet oder ihm sogar entgegenwirkt. Nicht nur  $\Phi$ , sondern auch  $B$  und  $\omega$  wären unter Umständen unwesentlich. Dies müßte sich bedeutend stärker bei den Versuchen 23 bis 32 bemerkbar machen, denn bei diesen variiert das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasraum von 0·1:1 bis 4·6:1, bei den Versuchen 1 bis 22 hingegen von 0·57:1 bis 7·25:1, und nahezu ebenso wegen  $L \sim 1$  auch die Mengenverhältnisse. In der Gegend 1:1 wäre der geringste Einfluß. Die Unmöglichkeit, einheitliche Konstante für die Versuche 23 bis 32 zu berechnen, kann nur dieser starken Variation der Mengenverhältnisse beiderseits von 1:1 zuzuschreiben sein. Behält man in den beiden erwähnten Gliedern die Konzentrationen, so bleibt man nicht nur mit der Forderung der Gleichgewichtsbedingung im Einklang, sondern es können auch die Verhältnisse der Konzentrationen nicht variieren.<sup>1</sup> Über den Grad des Einflusses der  $o_2$  enthaltenden Glieder gegenüber dem auf die Blasen bezüglichen auf den Wert der Konstanten bei Rechnung mit Mengen läßt sich nicht allgemeines sagen. Er ist offenbar bei den Versuchen 23 bis 32, wo es sich um bedeutende Variationen handelt,<sup>2</sup> so groß, daß es den Einfluß des dritten Gliedes verdeckt. Bei Rechnung mit Konzentrationen ist der Beitrag, den diese Glieder zum Nenner der Gleichung (8) liefern, für die Versuche 1 bis 22 stets ungefähr derselbe und hängt bei den Versuchen 23 bis 32 nur von der Größe von  $o_2$  ab. Sein Einfluß neben dem dritten Summanden ist abhängig von der Größe dieses letzteren. Wird die wirkliche Verweilzeit eingeführt, so ist, wie man sich leicht überzeugen kann, das bezügliche Glied stets kleiner als die Differenz der beiden anderen, so daß die darin enthaltenen Gesetzmäßigkeiten verdeckt werden. Es genügt aber bereits die Multiplikation mit dem Faktor 60, um den Einfluß dieses auf die Blasen bezüglichen Gliedes soweit zu steigern, daß Gesetzmäßigkeiten hervortreten. Dies führt zu der Auffassung, daß in diesem Gliede die für den Ablauf des Versuches wesentlichen Größen enthalten sein müssen und die Differenz der  $o_2$  enthaltenden Glieder nur als Korrektionsgröße in Betracht kommt. Es wurden daher diese beiden Glieder nicht berücksichtigt und zunächst für die Versuche 23 bis 32 die zum Aufbau einer einheitlichen Konstante liefernden Gleichung notwendigen Bestimmungsstücke ermittelt.

<sup>1</sup> Numerische Rechnungen ergaben, daß diese Betrachtungen, die eigentlich nur für den Beginn jedes Versuches richtig sind, auch im weiteren Verlaufe desselben brauchbar sind.

<sup>2</sup> Auch  $o_2$  variiert hier.

## Eine Gleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha B C_m = \alpha B \frac{(N-x)_m^1}{V} \quad (10)$$

würde die Blasenzahl in der Zeiteinheit nur als für die Rührungsintensität maßgebend einführen, da die Blasenoberfläche nicht berücksichtigt ist. Die Berechnung nach dieser Formel wurde nur für einige Versuche durchgeführt, das Ergebnis zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle 8.

$$\alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{B C_m} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{V}{B(N-x)_m}$$

23. 0.29	28. 3.12	29. 2.93	31. 4.03
0.47	1.17	1.30	3.42
0.24	1.10	1.15	3.39
0.0	0.27	1.06	3.38

Es zeigt sich Proportionalität von  $\alpha$  mit  $V$ . Deshalb wurde dieses aus der Formel weggelassen, also nach

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha B (N-x)_m \quad (11)$$

gerechnet. Sofort ergeben sich, wie Tabelle 9 zeigt, einheitliche Konstanten, ausgenommen die Versuche 26, 27 und 32, das sind die mit etwa halb so großer Blasenoberfläche. Das allgemeine Bild, insbesondere das Zutagetreten von Versuchsfehlern, schließt sich an die früheren Berechnungsweisen an.

Tabelle 9.

$$\alpha \cdot 10^3 \left( \alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{B(N-x)_m} \right)$$

23. 12.6	24. 70.1	25. 53.5	26. 25.8	27. 28.1
20.7	18.5	15.1	5.8	8.9
10.5	9.0	15.2	6.0	6.1
<0	4.4	8.6	3.5	5.3
28. 40.7	29. 38.1	30. 17.3	31. 18.9	32. 7.8
15.2	16.9	15.3	16.0	5.7
14.4	15.0	15.2	15.9	6.0
3.6	13.8	12.7	15.8	6.1

<sup>1</sup> Mit Rücksicht auf die angenommene Möglichkeit, daß der Koeffizient, der dem Vorgange in den Blasen entspricht, eine ganz andere Bedeutung hat als die beiden anderen, wird er von nun an ohne Index gebraucht.



Führt man jetzt noch die Blasenoberfläche ein, rechnet also nach

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha B \omega (N-x)_m, \quad (12)$$

so werden die Konstanten für die ganze Reihe der Versuche 23 bis 32 einheitlich. Da  $\frac{\Delta x}{\Delta t}$  die transportierte Gasmenge pro Minute bedeutet,  $B$  jedoch die Blasenzahl pro Sekunde, so muß, um die Dimensionen zu wahren, noch durch 60 dividiert werden. Dann erhält man die nachstehende endgültige Tabelle.

Tabelle 10.

$$\alpha \cdot 10^5 \left( \alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{60 B \omega (N-x)_m} \right).$$

23. 17.6	24. 105.1	25. 77.6	26. 88.7	27. 80.9
28.9	27.8	21.9	19.8	25.6
14.7	13.5	22.0	20.8	17.6
<0	6.5	12.5	11.8	15.2
28. 58.9	29. 55.6	30. 25.4	31. 28.1	32. 24.3
22.0	24.6	22.5	23.8	17.9
20.8	21.8	22.3	23.6	18.7
5.1	20.1	18.7	23.6	18.9

Es scheint nicht möglich, in die Formel noch irgendein Bestimmungsstück, insbesondere die Verweilzeit einzuführen, ohne die gute Übereinstimmung der Zahlen zu stören. Deshalb muß man annehmen, daß in der Gleichung (12) das Gesetz, nach welchem die Blasen das Gas aus der Lösung wegführen, enthalten ist. Für die im Zylindergefäß durchgeführten Versuche 1 bis 22 wurde jetzt dieselbe Rechnung nach Gleichung (12), in die noch der erwähnte Faktor 60 eingeführt wurde, vorgenommen. Hierbei wurde jetzt auch die Korrektur für das Einleitungsrohr angebracht. Tabelle 12 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen, und es ist nicht zu verkennen, daß gegen die Tabelle 5 eine entschiedene Verbesserung der Zahlen in jeder Hinsicht bewirkt ist.

Tabelle 11.

$$\alpha \cdot 10^5 \left( \alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{60 B \omega (N-x)_m} \right).$$

1. 27.6	2. 16.6	3. 25.7	4. 14.3	5. 30.4	6. 45.2
11.6	7.6	12.1	8.3	15.2	4.6
6.8	8.2	10.6	6.9	11.3	8.5
9.0	6.6	10.1	6.6	11.1	

7. 17.0	8. 21.7	9. 52.7	10. 21.9	11. 16.3	12. 11.1
10.7	10.6	9.8	12.2	12.6	11.1
11.0	9.5	15.6	15.2	13.5	10.8
11.9					
13. 18.8	14. 12.5	15. 14.3	16. 17.3	17. 13.4	18. 13.1
15.6	11.8	13.6	12.5	12.0	11.1
16.1	12.3	13.5	13.0	11.3	11.1
			12.0	10.9	10.0
	19. 18.2	20. 13.4	21. 12.2	22. 10.0	
	13.5	12.1	11.0	10.7	
	13.5	12.0	10.3	9.8	
	12.9	11.3	9.6	8.9	

Das Ergebnis, zu welchem die vorstehenden Rechnungen und Überlegungen geführt haben, ist recht sonderbar und einer theoretischen Deutung nicht leicht zugänglich. Die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit kommt in der endgültigen Formel nicht vor, sondern nur ihre Anzahl in der Zeiteinheit und ihre Oberfläche. Das würde bedeuten, daß jede Blase eine ihrer Oberfläche entsprechende Menge Gas aus der Lösung abtransportiert. Die Beladung der Blasenoberfläche mit dem Gas würde praktisch unendlich rasch vor sich gehen, was ganz verständlich ist, da sich die Blasen in der Gaslösung bilden. Ein Diffusions- oder ähnlicher Vorgang durch die Blasenoberfläche während der Verweilzeit geht offenbar ähnlich wie an der Spiegeloberfläche mit derart geringer Geschwindigkeit vor sich, daß er gegenüber der rein konvektiven Beförderung des Gases an der Blasenoberfläche nicht hervortritt. Man muß sich vorstellen, daß die an der letzteren haftende Gasmenge im Augenblicke des Platzens der Blase an der Spiegeloberfläche in den Gasraum übertritt. Nicht erklärbar ist jedoch, daß diese Gasbeladung nicht der Konzentration des Gases in der Lösung, sondern seiner Gesamtmenge darin proportional ist. Vielleicht können die nachstehenden Überlegungen einen Weg zu einer Erklärung weisen.

Die Zahlen für die Konstantenwerte zeigen, worauf schon früher hingewiesen wurde, innerhalb des einzelnen Versuches, insbesondere bei 1 bis 22, eine Übereinstimmung, die überraschend gut ist, wenn man in Betracht zieht, daß die ganze Versuchsanordnung, wenn auch von vornherein möglichste Genauigkeit angestrebt wurde, ziemlich roh ist. Um so wertvoller ist es, daß sich auch mit dieser primitiven Anordnung ganz deutlich eine Gesetzmäßigkeit ergab, wie aus der ebenfalls recht guten Übereinstimmung der Werte für die Versuche 1 bis 22 einerseits, der Versuche 23 bis 32 anderseits hervorgeht. Daß diese beiden Versuchsreihen untereinander nicht übereinstimmen, kann in der Versuchsmethode begründet sein, die es nicht gestattet, Präzisionsmessungen auszuführen. Die Größenordnung der Zahlen ist dieselbe, und der



Unterschied, wenn er auch etwa 100% beträgt, muß nach dem eben Gesagten nicht allzu schwer ins Gewicht fallen. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, und hier könnte der früher angedeutete Weg zur Erklärung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der gelösten Gasmenge zu finden sein, daß in den  $\alpha$ -Werten noch Apparatkonstanten enthalten sind. Denn es ist wahrscheinlich, daß die Form des Gefäßes einen Einfluß darauf hat, wie die durchperlenden Blasen die Flüssigkeit durchmischen. Und wenn tatsächlich die Gesamtmenge des gelösten Gases oder ein ihr proportionaler Teil bestimmend ist für die Geschwindigkeit der Entgasung durch die Blasen, dann ist ein »Rührungskoeffizient«, welcher der räumlichen Anordnung der gelösten Molekel Rechnung trägt, eigentlich zu erwarten. Solange hier keine Aufklärung und Bestätigung durch neue Versuche, deren Ausführung beabsichtigt wird, erfolgt, ist es müßig, Spekulationen über das Wesen des Entgasungsvorganges anzustellen.

Aus demselben Grunde kann auch die Erwägung, ob nicht an Stelle von  $B\omega$  das Produkt  $B\varphi = G$  zu treten hätte, was wegen der nicht sehr verschiedenen Blasenradien keine wesentliche Änderung im Gesamtbilde der  $\alpha$ -Werte hervorruft, vorläufig beiseite bleiben.

### Zusammenfassung.

1. Die Evasion (und entsprechend auch die Invasion) von in Flüssigkeiten gelösten Gasen wird gewöhnlich in Anlehnung an andere Vorstellungen der heterogenen Kinetik als Diffusionsvorgang aufgefaßt. Es wird hier eine Methode beschrieben, nach welcher die Entgasung einer wässrigen  $\text{CO}_2$ -Lösung durch einen in Blasen durchperlenden Stickstoffstrom untersucht wurde. Die Versuche wurden in zwei verschiedenen Gefäßen durchgeführt, einem zylindrisch gestalteten und einem von der Form eines auf der Spitze stehenden Kegels, mit einer bei beiden gleichen Anordnung, welche es gestattete, den Reaktionsablauf messend zu verfolgen, ohne daß dieser selbst zwecks Analyse unterbrochen werden mußte oder die für den einzelnen Versuch maßgebenden Bestimmungsgrößen geändert wurden. Als solche von Versuch zu Versuch variable Größen wurden berücksichtigt: die Geschwindigkeit des Gasstromes, das Volumen der Lösung und des Gasraumes, die Höhe der durchperlten Flüssigkeitsschicht (Verweilzeit der Blasen) und schließlich die Blasengröße.

2. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte mit Differenzgleichungen und Mittelwerten nach einem ziemlich umständlichen Rechenverfahren unter Zugrundelegung verschiedener Ansätze.

Es wurde hierbei nur eine einzige Voraussetzung gemacht, die aber in dem endgültigen Ansatz nicht einmal explizit vorkommt, daß nämlich für den Gleichgewichtszustand das Henry'sche Gesetz gelten muß. Die endgültige Gleichung hat, als Differentialgleichung geschrieben, die Form  $\frac{dx}{dt} = xB\omega(N-x)$  und besagt, daß jede Blase mit ihrer Oberfläche eine Gasmenge in den Gasraum transportiert, die der gesamten momentan gelösten Menge proportional ist.

3. Mit Rücksicht auf die noch mangelhafte Präzision der Versuche und ihrer Resultate wurde von einem Erklärungsversuch des schwer deutbaren Ergebnisses abgesehen.



# Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester

Von

Karl Stosius und Ernst Philippi

(Mitbearbeitet von J. Kölbl und H. Machon)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Sanabo-Ges. m. b. H. in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1924)

Die Amidierung von Zimtsäureester war bereits von dem einen von uns<sup>1</sup> in Gemeinschaft mit Spinner, allerdings ohne Resultat versucht worden. Weder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak noch mehrwöchiges Stehenlassen mit flüssigem Ammoniak hatte bei diesem Ester Erfolg; immer wurde der Zimtsäureester unverändert zurückgewonnen. Da sich auch bei der Diphenylitaconsäure die gleiche Erscheinung zeigte, wurde dies dem hindernden Einfluß der Phenylgruppe auf Ammoniakaddition und Amidierung zugeschrieben.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen war es Posner<sup>2</sup> gelungen, Hydroxylamin an die Doppelbindung der Zimtsäure zu addieren und auch die Estergruppe damit in Reaktion zu bringen. Bei nur halbstündigem Kochen von Zimtsäure mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erhielt er  $\beta$ -Hydroxylaminohydrozimtsäure, die bei längerem Erhitzen durch das überschüssige Reagens zu  $\beta$ -Aminohydrozimtsäure reduziert wurde. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester aber wurde das Hydroxamoximhydrat der Hydroxylaminohydrozimtsäure erhalten. Auch war es Dinter und Köhl<sup>3</sup> gelungen, an  $\gamma$ -Phenylvinylelessigsäure Ammoniak zu addieren. Sie erhielten die  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -aminobuttersäure neben ihrem Laktam. Wir konnten also hoffen, durch längere Reaktionsdauer doch Zimtsäureester mit Ammoniak in Reaktion zu bringen und erstreckten daher diesmal die Einwirkung des reinen verflüssigten Ammoniaks über vier Monate. Tatsächlich erhielten wir nach dieser Zeit stickstoffhaltige Reaktionsprodukte, und zwar ließ sich folgender Reaktionsverlauf feststellen: ein Teil des Esters wurde in das Zimtsäureamid umgewandelt, ohne daß Addition an die Doppelbindung eintrat. Ein weiterer Teil wurde unter gleichzeitiger Anlagerung des Ammoniaks an die Doppelbindung und Amidierung der Estergruppe in  $\beta$ -Aminohydrozimtsäureamid übergeführt. Dieses ist aber relativ wenig beständig und konnte rein nur in Form seines Oxalates isoliert werden. Bei der Zerlegung des Oxalates spaltet sich das an die

<sup>1</sup> M. 36, 79 (1915).

<sup>2</sup> B. 36, 4305 (1903), B. 38, 2316 (1905), B. 39, 3515 (1906), B. 40, 218 (1907), Ann. 389, 1 (1912).

<sup>3</sup> B. 36, 172 (1903).

Doppelbindung angelagerte Ammoniak ab und es resultierte Zimtsäureamid. Auch ein Versuch dahin zielend, das rohe Aminohydrozimtsäureamid zur freien  $\beta$ -Aminohydrozimtsäure zu verseifen, führte dahin, daß zum größten Teil nicht die Amidgruppe verseift, sondern die Aminogruppe abgespalten wurde und ebenfalls Zimtsäureamid resultierte.

Unter den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Zimtsäureester ließ sich  $\beta$ -Aminohydrozimtsäureester gar nicht isolieren, unveränderter Zimtsäureester nur in Spuren durch den Geruch erkennen. Freie  $\beta$ -Aminohydrozimtsäure konnten wir nur in einem Falle in ganz geringer Menge (0.2 bis 0.3 g aus 14 g Zimtsäureester) isolieren. Sie zeigte im Schmelzpunktröhrchen erhitzt bei langsamem Erhitzen den Fp. 221 bis 222°, bei raschem Erhitzen den schon von Posner angegebenen Fp. 231°. Das gänzliche Fehlen von Aminohydrozimtsäureester und die nur in geringen Mengen auftretende  $\beta$ -Aminohydrozimtsäure sprechen dafür, daß die Reaktion in diesem Falle nicht über den Aminohydrozimtsäureester geht, der dann amidiert wird, sondern daß zuerst oder wenigstens gleichzeitig die Estergruppe in die Amidogruppe umgewandelt wird. Hervorzuheben ist endlich die schwere Verseifbarkeit des auch nur langsam sich bildenden Zimtsäureamids.

### Experimentelles.

Zwei Einschmelzröhren wurden mit je 14 g Zimtsäureäthylester und 5 cm<sup>3</sup> verflüssigtem Ammoniak gefüllt, wobei eine homogene Lösung entstand, und dann vier Monate bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Art der Aufarbeitung war folgende: die erste Bombe schied infolge der Abkühlung beim Entweichen des überschüssigen Ammoniaks nach dem Öffnen nadelförmige Krystalle vom Fp. 138 bis 140° ab. Das Filtrat davon bildete eine zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit, die noch den Geruch nach Zimtsäureester hatte. Die Krystalle wurden mit Äther gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert, wobei der Fp. auf 142° anstieg. (Ausbeute 2.1 g.)

Aus den wässrigen Mutterlaugen konnten noch weitere Mengen gewonnen werden.

Die Analyse stimmte auf Zimtsäureamid.

- I. 5.775 mg Substanz gaben 15.59 mg CO<sub>2</sub> und 3.20 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 1.735 mg " " 0.152 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 24°).

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON: C = 73.44%, H = 6.17%, N = 9.53%;

Gef. I.: C = 73.65 H = 6.20

II.: — — N = 9.91%

Das zähflüssige Filtrat von Zimtsäureamid erstarrte beim Eindunsten zu einem Krystallbrei. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther, in dem sich nur wenig löste, zeigten die Krystalle bei langsamem Erhitzen den Fp. 221 bis 222°, bei raschem Erhitzen den Fp. 231°.



Die Analyse erwies den Körper als Aminohydrozimtsäure. Ausbeute nur 0.2 bis 0.3 g.

- I. 5.615 mg Substanz gaben 13.48 mg CO<sub>2</sub> und 3.50 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 6.340 mg       >       >       15.22 mg CO<sub>2</sub>   >   3.84 mg H<sub>2</sub>O;  
 III. 6.240 mg       >       >       0.495 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 30°).

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: C = 65.44%, H = 6.72%, N = 8.48%.

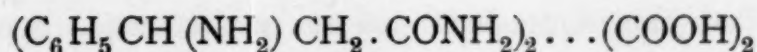
Gef. I.: C = 65.50%, H = 6.98%, —

II.: C = 65.48   H = 6.78

III.: —       —       N = 8.79%.

Die Mutterlauge der β-Aminohydrozimtsäure — nach dem Einengen eine rotgelb gefärbte sirupöse Masse — reagierte stark alkalisch.

Zur Isolierung des basischen Stoffes wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit absoluter alkoholischer Oxalsäure gefällt. Es fiel ein krystallisiertes Oxalat vom Fp. 193°, dessen orientierende Analyse auf das normale Oxalat des Aminohydrozimtsäureamids



hinwies.

2.63 mg Substanz gaben 0.314 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 27°).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>: N = 13.39%;

Gef.:                   N = 13.40%.

Nun wurde aus Wasser umkrystallisiert und dabei 5 g Oxalat vom Fp. 193° gewonnen. Dasselbe krystallisiert mit zwei Mol Krystallwasser, das sich erst bei höherer Temperatur entfernen läßt.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

6.625 mg Substanz gaben 12.87 mg CO<sub>2</sub> und 4.07 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: C = 52.84%, H = 6.64%;

Gef.:                   C = 53.00   H = 6.77

37.345 mg gaben im Vakuum 20 Minuten auf 140° erhitzt 2.98 mg H<sub>2</sub>O ab.

Ber. für zwei Mol Krystallwasser: 7.93%;

Gef.: 7.98%.

Analyse der bei 140° im Vakuum getrockneten Substanz:

I. 6.005 mg Substanz gaben 12.65 mg CO<sub>2</sub> und 3.31 mg H<sub>2</sub>O;

II. 2.20 mg       >       >       0.265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (745 mm, 26°).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>: C = 57.39%, H = 6.26%, N = 13.39%;

Gef. I.:                   C = 57.47   H = 6.17       —

II.:                   —       —       N = 13.53

Aus der zweiten Einschmelzröhre konnten 2 g Zimtsäureamid und 5.5 g Aminohydrozimtsäureamid als Oxalat isoliert werden. Wieder fehlte der unveränderte Zimtsäureester und Aminohydrozimtsäureester.

Was nun die Versuche anlangt, das freie  $\beta$ -Aminohydrozimtsäureamid aus dem Oxalat darzustellen, so gelang es uns zwar durch Fällung der Oxalsäure mit Calciumcarbonat in wässrigem Medium und vorsichtiges Eindunsten im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur das Aminosäureamid als Substanz vom Fp. nämlich 88 bis 110° und annähernd richtigem N-Wert zu erhalten.

5.71 mg Substanz gaben 0.857 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (745 mm, 26°).

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>: N = 17.070/;

Gef.: N = 16.410/.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser spaltet es aber Ammoniak ab und geht in Zimtsäureamid über, das man auch erhält, wenn man das Oxalat mit überschüssigem Baryt kocht.

### Experimentelles

Zwei Einschmelzröhren wurden mit 2 g Zimtsäureamid und 5.5 g Aminohydrozimtsäureamid gefüllt. Die Röhren wurden in einem Wasserbad bei 40° erhitzt. Nach 24 Stunden wurde das Oxalat isoliert. Die Substanz war als Oxalat erhalten. Die Kristalle schmolzen bei 88 bis 110°. Die Analyse ergab: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>: N = 17.070/; Gef.: N = 16.410/.

Die Kristalle wurden in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat gefällt. Die Fällung wurde bei 40° durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde das Oxalat isoliert. Die Substanz war als Oxalat erhalten. Die Kristalle schmolzen bei 88 bis 110°. Die Analyse ergab: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>: N = 17.070/; Gef.: N = 16.410/.